

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

PREPARAÇÃO DE SUPORTES DE CARBONO DOPADOS COM NITROGÊNIO (N), ENXOFRE (S) E FÓSFORO (P) PARA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL

VIVIANE SANTOS PEREIRA

Dissertação apresentado como parte dos requisitos para obtenção de Grau de Mestrando em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo 2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Preparação de Suportes de Carbono Dopados com Nitrogênio (N), Enxofre (S) e Fósforo (P) para Aplicação na Oxidação Eletroquímica do Metanol

Viviane Santos Pereira

Dissertação apresentado como parte dos requisitos para obtenção de Grau de Mestrando em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo 2016 Dedico esta dissertação...

Primeiramente a Deus e aos meus pais

Ao Bruno Torres que me incentivou em vários momentos da minha vida

Ao meu orientador, pelo conhecimento transmitido durante esta jornada

Aos meus familiares que Incentivaram- me e Apoiaram-me nesta trajetória

Aqueles aos quais me ajudaram a realizar o meu sonho de realizar este Mestrado

E a todos a quem este trabalho poderá vir de alguma forma, servir como base para futuros estudos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Vandalúcia e Petronio, pelo apoio pessoal e profissional.

Ao Bruno Torres, pelo incentivo, apoio moral e paciência.

Aos meus familiares, todos aqueles que me apoiaram e foram solícitos em muitos momentos desta jornada. *In memoriam* de Isabel Maria (avó), Lucilene Calixto (prima), Geralda Barbosa (avó) e Leôncio Barbosa (avô) pelo apoio e carinho que quando em vida depositaram a mim.

Ao Dr. Estevam Vitorio Spinacé e ao Ao Dr. Almir Oliveira Neto pelos conselhos, paciência, conhecimento transmitido na orientação.

Aos amigos: Agatha, Fernando, Pamela Fernandes, Rita Maria, Letícia Lopes, Júlio Nandenha, Júlio Cesar.

Ao IPEN pela infraestrutura e auxílio financeiro e aos funcionários do CENTRO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL, Joana, Vera Lucia (Dona Verinha), pela paciência e compromisso para com todos.

"Você nasceu para vencer, mas para ser um vencedor, você precisa planejar para vencer, se preparar para vencer, e esperar vencer."

Zig Ziglar

PREPARAÇÃO DE SUPORTES DE CARBONO DOPADOS COM NITROGÊNIO (N), ENXOFRE (S) E FÓSFORO (P) PARA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL

VIVIANE SANTOS PEREIRA

RESUMO

Neste trabalho o carbono comercial Vulcan XC72 foi modificado com heteroátomos de N, S e P por meio do tratamento térmico a 800 °C com ureia, ácido sulfúrico e ácido fosfórico, respectivamente. Os carbonos modificados foram utilizados na preparação de eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C e aplicados na oxidação eletroquímica do metanol. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia dispersiva de raios X, difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica. A oxidação eletroquímica do metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os espectros Raman mostraram que as razões de intensidades das bandas D e G dos suportes de carbono modificados com heteroátomos foram maiores que a observada para o carbono Vulcan XC72 sugerindo a incorporação na estrutura do carbono. As análises por difração de raios X mostraram para todos os eletrocatalisadores Pt/C a estrutura cúbica de face centrada (cfc) e as micrografias eletrônicas de transmissão que todos materiais apresentaram tamanhos de partícula na faixa 4-5 nm. Para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com os suportes de carbono modificados com N e S, os difratogramas de raios-X apresentaram apenas a fase Pt (cfc) não havendo deslocamento dos picos desta fase. Nestes materiais os picos referentes a fases de Ru não foram identificados sugerindo que o Ru apresenta-se como uma fase amorfa. Por outro lado, para o material modificado com P, observou-se um deslocamento dos picos da fase Pt(cfc) para ângulos maiores, sugerindo a formação de liga Pt-Ru e também foi observado a presença da fase Ru hexagonal compacta. Os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C preparados com os suportes contendo heteroátomos apresentaram uma melhora significativa na atividade eletrocatalítica guando comparados aos materiais preparados com o suporte não modificado. A melhora na atividade pode estar relacionada a modificações na interação metal-suporte, bem como, as diferentes espécies Pt e Ru presentes no caso do eletrocatalisador PtRu/C preparado utilizando o suporte modificado com P.

PREPARATION OF CARBON SUPPORTS DOPED WITH NITROGEN (N), SULFUR (S) AND PHOSPHORUS (P) FOR METHANOL ELECTRO-OXIDATION

VIVIANE SANTOS PEREIRA

ABSTRACT

In this work, commercial Vulcan XC72 carbon was modified with heteroatoms like N, S and P by thermal treatment at 800 ° C in the presence of urea, sulfuric acid and phosphoric acid, respectively. The modified carbons were used in the preparation of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts and tested for methanol electrooxidation. The materials were characterized by dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and cyclic voltammetry. The methanol electro-oxidation was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The Raman spectra showed that the intensity ratios of D- and G- bands of the carbon supports modified with heteroatoms were higher than that observed for Vulcan XC72 carbon suggesting the incorporation in the structure. X-ray diffraction analysis showed that Pt/C electrocatalysts have face-centered cubic structure (fcc) and transmission electron micrographs presented particle sizes in the range 4-5 nm. For PtRu/C electrocatalysts made with carbon supports modified with N and S, the X-ray diffraction patterns showed only the presence of Pt(fcc) phase with no shift of the Pt peaks. Peaks of Ru crystalline phases were not identified suggesting that in these materials Ru appears as an amorphous phase. On the other hand, for PtRu/C electrocatalyst prepared with carbon support modified with P, there was a shift of Pt(fcc) peaks to higher angles suggesting Pt-Ru alloy formation and the presence of Ru hexagonal close-packed phase was also observed. Pt/C and PtRu/C electrocatalysts prepared with carbon support modified with heteroatoms showed a significant improvement of electrocatalytic activity when compared to the unmodified material. The improvement in electrocatalytic activity can be related to changes in the metal-support interaction, as well as to the different Pt and Ru species for PtRu/C electrocatalyst prepared with carbon support modified with P.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇAO	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA Erro! Indicador não d	efinido.
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: CONSIDERAÇÕES GERAIS Indicador não definido.	Erro!
2.1.1 Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PE 2.2 O COMBUSTÍVEL	•
2.2.1 Células a Combustível a Metanol Direto (DMFC)	10
2.3 MECANISMO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL.	11
2.3.1 Mecanismo Bifuncional e Efeito Eletrônico	13
2.4 ELETROCATALISADORES CONTENDO SUPORTES DE CARBO MODIFICADOS COM HETEROÁTOMOS	
2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DA SINTESE DOS CARBONOS MODIFICADOS COM HETEROATOMOS	17
3.OBJETIVOS	21
4.METODOLOGIA EXPERIMENTAL	22
4.1 SÍNTESE DOS CARBONOS MODIFICADOS COM HETEROÁTO (N, S, P)	
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS	22
4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	23
4.2.2 Difração de Raio X (DRX)	23
4.2.3 Espectroscopia Raman	24
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	24
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES Pt/C E PtF	lu/C . 24
4.4 ESTUDOS DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL	24
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES DE CARBONOS DOPADO COM HETEROÁTOMOS	
5.1.1 Difração de Raios X	26
5.1.2 Espectroscopia Raman	27
5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X – (EDX)	27
5.1.4 Espectroscopia de Fóton Elétrons Excitados por Raios X(XPS) 28

5.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADOR Pt/C PREPARADOS COM OS CARBONOS MODIFICADOS COM	
HETEROÁTOMOS (N, S, P)	. 30
5.2.1 Difração de Raios X	. 30
5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	. 32
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	. 32
5.2.4 Voltametria Cíclica	. 35
5.2.5 Oxidação Eletroquímica do Metanol	. 38
5.2.6 Cronoamperometria	. 41
5.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADOR PtRu/C PREPARADOS COM OS CARBONO MODIFICADOS COM HETEROÁTOMOS (N, S, P)	
5.3.1 Difração de Raios X	
5.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	. 46
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	. 47
5.3.4 Voltametria Cíclica	. 49
5.3.5 Oxidação Eletroquímica do Metanol	. 52
5.3.6 Cronoamperometria	. 54
5.4 COMPARAÇÕES DOS ELETROCATALISADORES Pt/C E PtRu/C PREPARADOS COM O CARBONO MODIFICADO COM NITROGÊNIO (N	
5.4.1Oxidação Eletroquímica do Metanol	
5.4.2 Cronoamperometria	
6.CONCLUSÕES	. 59
7.TRABALHO FUTURO	_
8.REFERÊNCIAS	. 62

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1 - Principais tipos de Célula a Combustível. PEMFC, AFC, e PAFC, células de baixa temperatura e MCFC e SOFC, células de alta temperatura 5
FIGURA 2 - Célula a Combustível PEMFC em funcionamento
FIGURA 3 - Esquema da curva (<i>E Versus i</i>) da polarização de uma célula a combustível
FIGURA 4 - Esquema do mecanismo da oxidação eletroquímica do metanol e seus intermediários
FIGURA 5 - Difratogramas de Raios-X das amostras: Sínteses com <i>Vulcan XC72</i> , fósforo P (8%), enxofre S (5%), nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%).
FIGURA 6 - Espectroscopia das amostras: Sínteses com <i>Vulcan XC72</i> , nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%), enxofre e fósforo
FIGURA 7 - Representações das configurações dos heteroátomos (A) nitrogênio, (B) enxofre e (C) fósforo
FIGURA 8 - Difratogramas de Raios-X das amostras: Pt/C: Basf, <i>Vulcan XC72</i> , fósforo (P), enxofre (S), nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%). 32
FIGURA 9 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento: (A) Pt/C - <i>Vulcan XC72</i> (800° C), (B) Pt/C - 1% de nitrogênio
FIGURA 10 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento: (A) Pt/C - 2,5 de nitrogênio (B) Pt/C - 5% de nitrogênio
FIGURA 11 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento: (A) Pt/C – S e (B) Pt/C – P. 35
FIGURA 12 - Voltametria cíclica do eletrocatalisador Pt/C com <i>Vulcan XC7</i> 2, BASF, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol. L ⁻¹
FIGURA 13 - Voltametria cíclica do eletrocatalisador Pt/C com <i>Vulcan XC72</i> , BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹
FIGURA 14 - Voltametricas cíclicas dos eletrocatalisadores Pt/C com <i>Vulcan XC7</i> 2, BASF, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) para a oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol. L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 1,0 mol. L ⁻¹
FIGURA 15 - Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores Pt/C com <i>Vulcan XC72, BASF</i> , nitrogênio 2,5%, fósforo (P) e enxofre (S) para a oxidação

eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol. L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 1,0 mol. L ⁻¹
FIGURA 16 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pt/C com <i>Vulcan XC72</i> , BASF, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol. L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 1,0 mol. L ⁻¹ com velocidade de 0,5 V/s
FIGURA 17 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pt/C com <i>Vulcan XC72</i> , BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol. L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 1,0 mol. L ⁻¹ com velocidade de 0,5 V/s
FIGURA 18 - Difratogramas de raios X das amostras Pt/C: <i>Vulcan XC72</i> , BASF e PtRu/C: fósforo (H ₃ PO ₄), enxofre (S), nitrogênio(1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%).
FIGURA 19 - Difratogramas de raios X das amostras contento : Ru/C, Ru/C - P, PtRu/C - P, PtRu/C e Pt/C
FIGURA 20 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento: (A) PtRu/C – <i>Vulcan XC72</i> , (B) PtRu/C – N (2,5%)
FIGURA 21 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento contendo: (A) PtRu/C – S, (B) PtRu/C – P
FIGURA 22 - Voltametria cíclica do eletrocatalisador PtRu/C com <i>Vulcan XC7</i> 2, Comercial (BASF), nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol. L ⁻¹
FIGURA 23 - Voltametria cíclica do eletrocatalisador PtRu/C com <i>Vulcan XC7</i> 2, BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) em solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol L ⁻¹
FIGURA 24 - Voltametricas cíclicas dos eletrocatalisadores PtRu/C com Vulcan <i>XC72</i> , BASF, Nitrogênio (1%), Nitrogênio (2,5%) e Nitrogênio (5%), para a oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol. L ⁻¹ contendo CH ₃ OH e 1,0 ml. L ⁻¹
FIGURA 25 - Voltametrica cíclica do eletrocatalisador PtRu/C com <i>Vulcan XC72</i> , BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) para a oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol. L ⁻¹ e CH ₃ OH 1,0 mol. L ⁻¹
FIGURA 26 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C com <i>Vulcan XC72</i> , BASF, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol. L ⁻¹ contendo CH ₃ OH e 1,0 mol. L ⁻¹ com velocidade de 0,5 V por 30min.
54

FIGURA 27 - Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtRu/C com <i>Vulca XC7</i> 2, BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol. L ⁻¹ e CH ₃ OH 1,0 mol. L ⁻¹ com velocidade de 0,5 V por 30min	
FIGURA 28 - Voltametricas cíclicas dos eletrocatalisadores Pt/C – BASF, nitrogênio (2,5%) e PtRu/C dopados com nitrogênio (2,5%) na oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol. L-1 contendo CH3OH 1,0 mol. L-1	57
FIGURA 29 - Cronoamperometria dos eletrocatalisadores, Pt/C - BASF, nitrogênio (2,5%) e PtRu/C – N (2,5%) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol. L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 1,0 ml. L ⁻¹ com velocidade de 0,5 V por 30min	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Estudos recentes de dopagem em carbono utilizando diferentes métodos de dopagem com N, S, P e B
TABELA 2 - Tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores Pt/C: <i>Vulcan XC7</i> 2, enxofre, fósforo, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%)
TABELA 3 - Apresenta os valores de corrente e potenciais das voltametrias e cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pt/C
TABELA 4 - Razões nominais referente a valores de razão atômica esperado (Pt:Ru (50:50), tamanho de cristalito por porcentagem de massa para os materiais PtRu/C: <i>Vulcan XC72</i> , enxofre (S), fósforo (P), nitrogênio (1%), nitrogênio (5%).
TABELA 5 - Apresenta os valores de corrente e potenciais das voltametrias cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C

LISTA DE ABREVIATURAS

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)

AFC – "Alkaline Fuel Cel" - (Célula a Combustível Alcalina)

PEMFC - "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" - (Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons)

PAFC- "Phosphoric Acid Fuel Cell" - (Célula a Combustível de Ácido Fosfórico)

MCFC - "Molten Carbonate Fuel Cell" - (Célula a Combustível de Carbonato Fundido)

SOFC - "Solid Oxide Fuel Cell" - (Célula a combustível de Óxido Sólido)

DLFC - "Direct Liquid Fuel Cell" - (Célula a combustível Líquido)

DMFC - "Direct Methanol Fuel Cell" – (Célula a combustível de Metanol Direto)

EHR - Eletrodo Reversível de Hidrogênio

MEA - "Membrane Electrode Assembly" - (Conjunto Eletrodos -Membrana)

PTFE - Politetrafluoretileno

DRX - Difração de Raios X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

CFC - Cúbica de Face Centrada

HCP – Estrutura Hexagonal Compacta

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

RRO - Reação de Redução de Oxigênio

MOR - Reação de Oxidação do Metanol

1. INTRODUÇÃO

O interesse da sociedade por dispositivos de conversão de energia mais eficientes tem aumentado ao longo dos anos devido à preocupação ambiental com a exploração dos recursos naturais finitos para gerar energia. O petróleo, gás natural, carvão mineral são as fontes principais utilizadas para o suprimento de máquinas industriais e automóveis. Contudo a preocupação nestas fontes energéticas não renováveis citadas está no risco da escassez e aumento da poluição atmosférica [1-2].

Neste contexto um dos dispositivos mais eficientes de conversão de energia são as células a combustível que são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica e apresentam várias possibilidades de aplicação como fontes estacionárias, eletrotração e portáteis. Várias são as tecnologias de células a combustível, porém uma das mais promissoras por serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, são as do tipo eletrólito polimérico sólido (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) [1].

As reações de oxidação do hidrogênio e da redução do oxigênio que ocorrem nas células tipo PEMFC são catalisadas pela platina presente nos eletrodos, tratando-se de uma catálise heterogênea. Nas células PEMFC os catalisadores são constituídos de nanopartículas metálicas suportadas em carbono e estes atuam também como eletrodos sendo chamados de eletrocatalisadores [2].

O hidrogênio utilizado como combustível é normalmente obtido pelo processo de reforma a vapor a partir de hidrocarbonetos e pela eletrólise da água. Apesar de a eletrólise produzir hidrogênio de alta pureza seu custo é ainda razoavelmente mais alto do que o obtido pela reforma a vapor. Por outro lado, na reforma a vapor, além do uso de petróleo e seus derivados como matéria prima, o hidrogênio obtido é bastante impuro, contendo vapor d'água, CO₂ e CO. O monóxido de carbono não é tolerado nas células a combustível tipo PEMFC, pois envenena o catalisador de platina [2]. Além disso, a produção e o armazenamento de hidrogênio apresentam ainda diversos desafios a serem superados.

Em alternativa às células que utilizam hidrogênio como combustível e enfrentam os inconvenientes citados, tem-se estudado as células que

empregam diretamente álcoois como combustível (*DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell*). Estas células são muito atrativas como fonte de energia, pois podem ser utilizadas naquelas aplicações citadas anteriormente, além de dispensarem qualquer modificação química ou purificação prévia do combustível. O metanol é o combustível que tem apresentado os melhores resultados e o catalisador mais eficiente para sua oxidação eletroquímica é o PtRu/C (nanopartículas de PtRu suportadas em carbono) [4, 5]. Neste caso, o catalisador bimetálico pode funcionar por dois mecanismos, bifuncional e/ou efeito eletrônico. No mecanismo bifuncional ocorre a eliminação do CO, formado como um intermediário na oxidação eletroquímica do metanol, na forma de CO₂ através da formação de espécies oxigenadas de Ru a potenciais menores que o observados para a Pt. O efeito eletrônico pode levar ao enfraquecimento da adsorção do CO na superfície da Pt através de deslocamento de energia da banda da Pt [3].

Os eletrocatalisadores são fundamentais para que as reações que ocorrem nas células PEMFC aconteçam com velocidades adequadas e estudos têm mostrado que modificações na composição, tamanho e morfologia das nanopartículas metálicas e também no suporte de carbono são benéficas para a atividade do eletrocatalisador. Em relação a modificações no suporte de carbono foi observado que as modificações em sua estrutura podem influenciar o comportamento das nanopartículas metálicas, sendo este fenômeno conhecido como interação metal-suporte. Estudos recentes como Chang e colaboradoras [6] relatam que os materiais de carbono dopados com heteroátomos (N, S e P) apresentam-se bastante promissores para aplicações na área de energia, como por exemplo, em células a combustível. Os carbonos com heteroátomos permitem uma melhor dopados dispersão nanopartículas de Pt além de modificarem a interação metal-suporte [6 -7]. Portanto, dopar o suporte de carbono com diferentes heteroátomos pode ser particularmente uma maneira interessante de modificar as propriedades catalíticas desses materiais. Muitas técnicas têm sido utilizadas para a preparação de carbonos dopados como métodos hidro e solvotérmicos, por deposição química a vapor, por irradiação por micro-ondas, por deposição por plasma, dentre outros [7 - 13].

Neste trabalho, utilizaremos uma metodologia simples de preparação por tratamento térmico do carbono na presença de substâncias simples como ureia, ácido sulfúrico e ácido fosfórico como fontes de N, S e P, respectivamente e o carbono comercial *Vulcan XC72*, considerado como uma referência na área.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: CONSIDERAÇÕES GERAIS

As células a combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica. O funcionamento destas células consiste na condução do combustível hidrogênio, até o ânodo onde é oxidado resultando em prótons (H⁺) e elétrons enquanto que o oxigênio é reduzido no cátodo. Os elétrons e os prótons gerados no ânodo dirigem-se para o cátodo (os elétrons via um circuito externo, gerando trabalho elétrico), e (os prótons via membrana que separa os eletrodos). Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio possui como produtos apenas vapor d'água (H₂O) e energia térmica, sem emissão de poluentes [1].

Os tipos e configurações das células a combustível são vastos e diversos estudos são desenvolvidos nesta tecnologia. Portanto podem ser classificadas pelo tipo de eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Células que operam entre a temperatura ambiente e 200°C são classificadas em células de baixa temperatura células que mais representam esta classificação são: as Células a Combustível Alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell), Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell), e as Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC – Proton Exchange Fuel Cell). As células que operam acima de 200°C são classificadas como células de alta temperatura: Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC - Sólid Oxide Fuell Cell), Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell) [14-15].

A célula a combustível PEMFC é considerada a grande motivadora para o desenvolvimento desta tecnologia, por ser robusta e apresentar baixo ou nenhuma emissão de ruídos e flexibilidade em termos de potência [15].

A FIG. 1 representa um esquema dos principais tipos de célula a combustível, representando o funcionamento geral de cada tipo como o eletrólito utilizado e a passagem dos íons em cada caso.

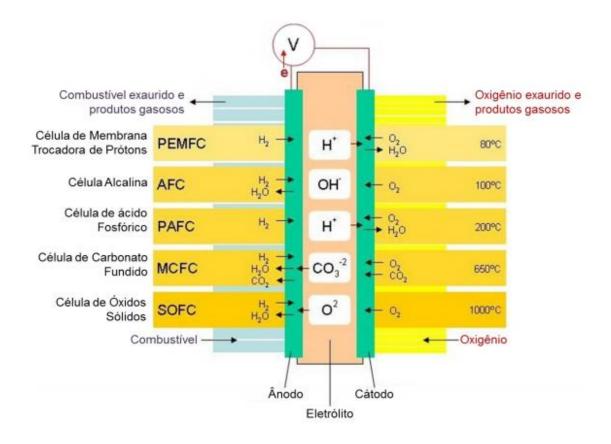


FIGURA 1 - Principais tipos de Célula a Combustível. PEMFC, AFC, e PAFC, células de baixa temperatura e MCFC e SOFC, células de alta temperatura [16].

2.1.1 Células a Combustível de Membrana Polimérica (PEMFC)

Na célula tipo PEMFC o combustível hidrogênio é oxidado no ânodo e oxigênio reduzido no cátodo. Portanto as reações que ocorrem nas células do tipo PEMFC (FIG. 2) baseiam-se na equação redox entre o hidrogênio e o oxigênio na superfície dos eletrodos.

A célula tipo PEMFC é baseada em um conjunto de eletrodos e membrana (MEA – *Membrane Electrode Assembly*). Os eletrodos (ânodo e cátodo) são compostos geralmente por Pt/C (nanopartículas de platina suportadas em carbono) com ionômero (Nafion®) em forma de tinta, depositada na camada difusora constituída de carbono (tecido ou papel) e polietrafluoretileno (PTFE). As membranas poliméricas Nafion® são utilizadas como condutoras de prótons após serem hidratadas, pois somente após este tratamento possuem capacidade de conduzir os prótons [17].

As reações que ocorrem para o funcionamento da célula a combustível PEMFC são representadas pelas equações 1-3 [14-15].

Ânodo:
$$2H_2$$
 → $4H^+ + 4e^ E^0 = 0.0 \text{ v (vs NHE)}$ (1)

Cátodo:
$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$
 $E^0 = 1,23 \text{ V (vs NHE)}$ (2)

Reação Global:
$$2H_2^+ + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$
 $E^0 = 1,23 \text{ V (vs NHE)}$ (3)

As reações que acontecem na equação (1) representam a oxidação do hidrogênio, liberando prótons e elétrons. Os elétrons seguem via o circuito externo e os prótons através da membrana polimérica até o cátodo aonde ocorre à reação de redução do oxigênio representado pela equação (2). A equação 3 mostra a reação global com a formação do produto H₂O. O potencial elétrico padrão (E⁰) de uma célula unitária que opera com H₂/O₂ é 1,23 V, no entanto, em condições de operação ela pode fornecer 0,6 a 0,7 V para densidades de corrente que variam entre (0,15 a 1,0 A cm⁻²) dependendo do tipo de célula a combustível [14, 15, 17].

A FIG.2 ilustra uma célula unitária PEMFC em funcionamento com os principais componentes e eficiência energética.

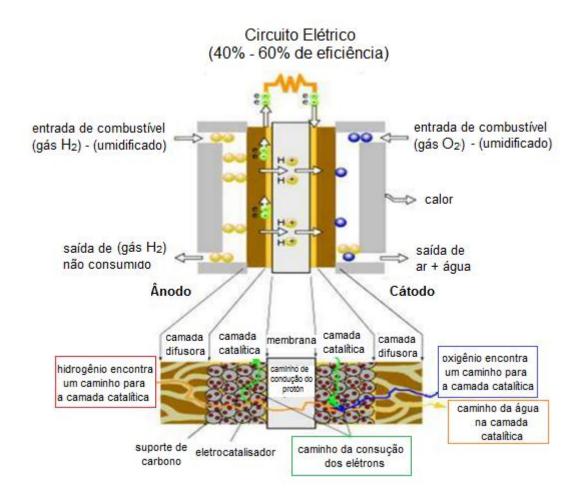


FIGURA 2 - Célula a Combustível PEMFC em funcionamento [17].

O desempenho da célula a combustível é medido pela curva de polarização. A curva apresenta uma queda de potencial da célula, a partir do potencial de circuito aberto (E⁰) com o potencial (E) em função da densidade de corrente (*i*). Quando a corrente elétrica começa a passar pelo sistema produzindo trabalho elétrico, diminui-se o potencial da célula e três fenômenos físico-químicos são associados: polarização por ativação, queda ôhmica e transferência de massa (FIG. 3) [17].

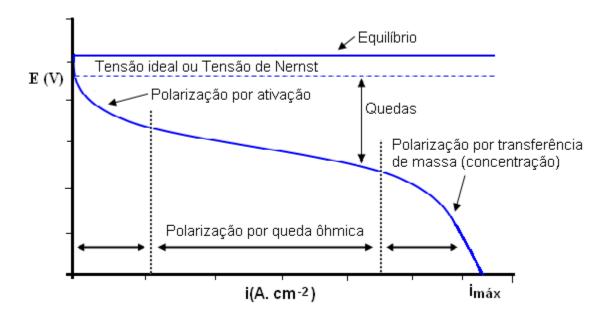


FIGURA 3 - Esquema da curva (E Versus i) da polarização de uma célula a combustível [17].

A polarização por ativação reflete uma limitação imposta, pois as velocidades de reações eletródicas são finitas. A incorporação de um eletrocatalisador a estrutura do eletrodo aumenta as velocidades das reações e os sobrepotenciais de ativação são minimizados. A polarização por queda ôhmica resulta na dificuldade de transporte de cargas dos íons positivos pelo eletrólito e dos elétrons pelos contatos elétricos da célula. A queda do sobrepotencial constante ocorre devido à baixa condutividade do eletrólito [17].

Na polarização por transferência de massa ou (difusão) resulta no esgotamento da disponibilidade das espécies reagentes nas interfaces (eletrodo/eletrólito) tornando-se intenso à medida que os reagentes são consumidos, problema agravado pela baixa solubilidade dos gases. Na prática, os eletrodos devem ser porosos para garantir a passagem e o acesso contínuo dos gases reagentes além de elevada área superficial [17]. Os mecanismos envolvidos no transporte de massa em direção ao eletrodo são por difusão, migração e convecção.

A difusão ocorre através do transporte das espécies pela ação de gradientes de potencial químico ou concentração. No mecanismo de migração o transporte das espécies é decorrente da variação de potencial elétrico e por

último a convenção ocorre através da transferência de calor dentro de um fluído através de movimentos do próprio fluido. [18].

2.2 O COMBUSTÍVEL

O gás hidrogênio é o combustível que apresenta os melhores resultados nas células a combustível e, apesar do elemento hidrogênio ser abundante na natureza, este encontra-se combinado com outros elementos, sendo necessário utilizar alguma forma de energia primária para a sua produção; no entanto, existe ainda diversos problemas relacionados à produção, a distribuição, e ao armazenamento desse combustível. O hidrogênio pode ser produzido por diversos métodos os mais utilizados atualmente são a eletrólise da água e a reforma a vapor de hidrocarbonatos [14, 17].

O processo mais utilizado é por reforma de hidrocarboneto principalmente do gás natural e do petróleo, produzindo um combustível impuro com subprodutos como, o monóxido de carbono que prejudica o desempenho da célula por envenenar o catalisador Pt que tolera menos que 10 ppm de CO, bloqueando totalmente a área ativa de um catalisador nanoestruturado [19]. Em contra partida o método via eletrolise da água produz hidrogênio de alta pureza em comparação com o método de reforma a vapor de hidrocarbonetos, porém apresenta maior custo [19, 20].

Outro problema está relacionado à infraestrutura do armazenamento do hidrogênio e a dificuldade de transporte, por ocupar um volume elevado de aproximadamente 11 m³ kg⁻¹ em condições normais de temperatura e pressão, portanto faz-se necessário o manuseio via um cilindro de gás comprimido sob alta pressão. Além de considerar o fator de postos para abastecimento deste combustível, que são poucos lugares no mundo aonde existe essa possibilidade [21, 22].

Devido aos inconvenientes citados, surge a necessidade de utilizar outros combustíveis para substituir o hidrogênio na célula PEMFC, como o uso de células alimentadas diretamente com combustíveis líquidos as DLFC – (*Direct Liquid Fuel Cell*), as quais podem ser utilizadas para as mesmas aplicações que as células que utilizam o hidrogênio, porém dispensam qualquer modificação química ou purificação prévia do combustível. Os combustíveis

mais estudados nas DLFCs são metanol [17, 23, 24], etanol [17, 25, 26], etileno glicol [27-29], ácido fórmico [30, 31].

2.2.1 Células a Combustível a Metanol Direto (DMFC)

O metanol é o combustível, mas promissor entre os alcoóis por apresentar melhores resultados devido a sua simplicidade molecular. As nanopartículas de platina-rutênio suportadas em carbono (PtRu/C) proporcionam tais resultados com melhores desempenhos elétricos [32, 33].

O uso do metanol como combustível permite a oxidação deste combustível no anodo e reduz o oxigênio resultando na formação de dióxido de carbono (CO_2) e água, produzindo 6 elétrons por molécula de metanol oxidada para o sistema elétrico em um potencial padrão de 1,21 V muito similar ao combustível (H_2/O_2) [34, 35].

As equações 4-6 representam as reações do combustível metanol utilizado no ânodo de uma célula a combustível (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*) [17, 36].

$$\hat{A} \text{nodo: } CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$$
 (4)

Cátodo:
$$3/2O_2 + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow 3H_2O$$
 (5)

Reação Global:
$$CH_3OH + 3/2O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
 (6)

Entretanto a oxidação do metanol dificilmente é alcançada, podendo formar subprodutos e intermediários nesta reação, como por exemplo, ácido fórmico, formaldeídos e monóxido de carbono, que diminuem o aproveitamento energético do combustível [37].

Muitas são as vantagens do metanol em comparação ao combustível hidrogênio: baixo custo, alta disponibilidade, fácil manuseio (transporte e armazenamento) e o fato de não necessitar de reformador [38, 39].

No entanto o metanol apresenta algumas desvantagens, como sua toxicidade principalmente (neurotóxico), ele provém de fontes não renováveis como gás natural e petróleo [40]. A utilização do metanol como álcool na célula apresenta uma alta taxa de *crossover*, que é responsável pela perda de potencial ao longo do tempo. O *crossover* ocorre quando à passagem do

combustível do ânodo em direção ao cátodo pela barreira do eletrólito bloqueia os sítios ativos do catalisador catódico e acarreta na perda de eficiência do combustível e diminuição da voltagem da célula [38, 41].

A lenta cinética da reação anódica na oxidação completa à CO₂, mesmo utilizando os catalisadores PtRu/C é verificada, portanto novos estudos devem ser realizados para superar esta desvantagem, com o desenvolvimento de novos catalisadores.

2.3 MECANISMO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL

No desenvolvimento de catalisadores mais ativos, confiáveis e duráveis para a catálise da reação em uma célula a combustível, estudos cinéticos e mecânicos, são muitos importantes para a compreensão do mecanismo de oxidação eletroquímica do metanol [42 - 44].

A primeira etapa do mecanismo da reação ocorre por ativação da molécula de metanol, que pode ocorrer por quebra da ligação do hidrogênio no átomo do carbono ou do oxigênio. As quebras seguintes das ligações C-H podem acarretar na formação de formaldeído, hidroximetileno e do grupo formila (-COH). Dois mecanismos são apresentados na oxidação eletroquímica do metanol: o direto e o indireto. No mecanismo direto um par de prótons/elétron é removido de uma molécula de água e as espécies carbonáceas combinam com o grupo OH, formando as espécies de ácido fórmico (COOH) ou dihidroxicarbeno (C(OH)2). Nesta reação a formação de formiato (HCOO) ou carboxila (COOH) ocorre por desidrogenação com a adição de uma hidroxila para chegar ao produto final. Uma etapa direta alternativa também ocorre com a remoção de um par de prótons/ elétron da água a diferença está na adição da hidroxila resultante ao formaldeídos para formar (H₂COOH) que pode ser desidrogenado á ácido fórmico ou dioximetileno (H₂COO) e CO₂. Portanto o CO₂ é formado após a desidrogenação do dioximetileno que resulta no formiato. No mecanismo indireto a água é separada formando OH em sua superfície e o CHO ou COH são diretamente desidrogenados para formar o CO [45].

A FIG. 4 representa os mecanismos citados acima (direto e indireto). As setas que apontam para a direita sinalizam a formação de um par de prótons/

elétrons (não incluso) das espécies circundantes ou carbonáceas e as setas pontilhada representam a não formação de um par de elétrons/ prótons.

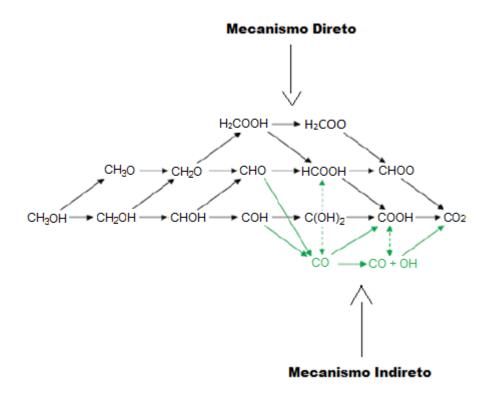


FIGURA 4 – Esquema do mecanismo da oxidação eletroquímica do metanol e seus intermediários [45].

A oxidação eletroquímica do metanol é complexa por gerar muitos intermediários e envolver etapas paralelas que competem entre si e, portanto, pode levar a diminuição das taxas da reação e a uma cinética lenta. Este fato ocorre devido ao acumulo de resíduos orgânicos adsorvidos nos sítios catalíticos como (CO, HCO e COH) provenientes da decomposição parcial do metanol [46].

As reações que representam a oxidação eletroquímica do metanol sobre a platina podem ser representadas pelas equações 7-13. Observa-se que a formação dos intermediários e do dióxido de carbono que está diretamente relacionada com a atividade do eletrocatalisador por ser dependente de muitos fatores como: tamanho de partícula [47], grau de liga [48], tratamentos térmicos, entre outros [49].

$$CH_3OH + Pt_{(s)}$$
 \longrightarrow $Pt-CH_2OH_{ads} + H^+ + e^-$ (7)

$$Pt-CH2OHads + Pt(s) \longrightarrow Pt2-CHOHads + H+ + e-$$
 (8)

$$Pt_2-CHOH_{ads} + Pt_{(s)} \longrightarrow Pt_3-COH_{ads} + H^+ + e^-$$
 (9)

$$Pt_3$$
-COH _{ads} \longrightarrow Pt -CO_{ads} + 2 $Pt_{(s)}$ + H^+ + e^- (10)

$$Pt_{(s)} + H_2O$$
 \rightarrow $Pt-OH_{ads} + H^+ + e^-$ (11)

$$Pt-CO_{ads} + H_2O \longrightarrow Pt-COOH_{ads} + H^+ + e^-$$
 (12a)

$$Pt-OH_{ads} + Pt-CO_{ads} \longrightarrow Pt-COOH_{ads}$$
 (12b)

$$Pt-COOH_{ads} \longrightarrow Pt_{(s)} + CO_2 + H^+ + e^-$$
 (13)

As equações de 7-10 representam os processos de eletrossorção e as equações 7-10 e 11-13 representam a transferência de oxigênio na oxidação dos intermediários encontrados na superfície [50].

2.3.1 Mecanismo Bifuncional e Efeito Eletrônico

O mecanismo das reações da oxidação eletroquímica do metanol como citado no tópico anterior sobre a platina pura pode ocorrer por dois processos, mecanismo bifuncional ou efeito eletrônico.

No mecanismo bifuncional utilizam-se outros elementos químicos visando facilitar a oxidação do CO e CO₂, e estes elementos são denominados cocatalisadores. Eles atuam liberando os sítios catalíticos da platina para a próxima adsorção [50]. O metal rutênio é o material mais conhecido para atuar neste processo, porque a platina atua na quebra das ligações H-H, O-H, C-H e C-C e o metal rutênio realiza a oxidação do monóxido de carbono adsorvido por meio da formação de espécies oxigenadas em sua superfície, além de este metal formar estas espécies oxigenadas em menores potenciais que o observado para a Pt pura [2].

No intuito de melhorar o desempenho dos eletrocatalisadores que utilizam o metanol como combustível e torná-lo viável para aplicação em célula a combustível são estudados outros materiais além do rutênio para a função de co-catalisador como: o estanho, molibdênio, terras raras entre outros, para facilitar a oxidação no monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂) [2]. O

mecanismo bifuncional na oxidação eletroquímica do metanol sobre um eletrocatalisador é ilustrado nas equações 14-18 [50].

$$CH_3OH + Pt (H_2O)$$
 \longrightarrow $Pt (CH_3OH)_{ads} + H_2O$ (14)

Pt (CH₃OH) _{ads}
$$\longrightarrow$$
 Pt (CO) _{ads} + 4⁺ + 4e⁻ (15)

Ru (H₂0)
$$\longrightarrow$$
 RuOH + H⁺ + 4e⁻ (16)

Pt (CO) _{ads} + RuOH
$$\longrightarrow$$
 Pt + Ru + CO₂ + H⁺ + e⁻ (17)

Ru (CO) _{ads} + RuOH
$$\longrightarrow$$
 2Ru + CO₂ + H⁺ + e⁻ (18)

O efeito eletrônico pode levar a modificações das propriedades eletrônicas da platina quanto à estrutura e propriedade, devido à interação com o co-catalisador, resultando no decréscimo na força de ligação do monóxido de carbono (CO) á superfície da Pt [51, 52]. Tudo ocorre devido ao maior preenchimento ou esvaziamento da banda 5d da platina que pode esta ligado a interação do segundo ou terceiro metal do sistema de catálise [53, 54] que também envolve a dependência de fatores como tamanho de partícula [47] e grau de liga [48] com a estrutura eletrônica.

2.4 ELETROCATALISADORES CONTENDO SUPORTES DE CARBONO MODIFICADOS COM HETEROÁTOMOS

Nas células PEMFC os eletrocatalisadores encontram-se na forma de nanopartículas metálicas suportadas em carbono, o qual possui propriedades adequadas de condutividade elétrica, permitindo a passagem dos elétrons via circuito externo, e de área superficial, o que o torna ideal para uma boa distribuição das nanopartículas metálicas [55-57]. Dessa forma, diversos materiais de carbono têm sido utilizados como suportes, como por exemplo, carbon black [58], fibra de carbono [59], nanotubos de carbono [60], grafeno [61], dentre outros, tornando uma área de pesquisa muito explorada [62].

O desempenho dos eletrocatalisadores PtRu/C tem se mostrado bastante dependente do método de preparação utilizado e das características do suporte de carbono utilizado [7, 10, 14]. Ultimamente, muitos estudos têm sido reportados na síntese de suportes de carbonos dopados com heteroátomos,

sendo que a dopagem do carbono com o elemento nitrogênio é a mais comumente descrita na literatura, pois este elemento possui tamanho similar ao carbono e apenas um elétron a mais na camada externa [63]. Daems *et al.* [59] relatam que os efeitos da dopagem com heteroátomos podem ser associados às características dos elementos dopantes quanto ao tamanho, eletronegatividade e aos números de elétrons na camada externa.

Estes materiais tem sido aplicados na preparação de eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C, os quais quando utilizados na oxidação eletroquímica do metanol têm apresentado bons desempenhos catalíticos [64] os quais tem sido atribuído a fatores como: uma melhor distribuição das nanopartículas sobre o suporte de carbono e ao menor tamanho de partícula, o que leva a um aumento da área ativa do catalisador, e também a uma melhor interação metal/suporte o que resulta em um catalisador com maior estabilidade e modificações na estrutura eletrônica resultando em melhor atividade catalítica [58, 65]

Cheng et al [66] utilizaram como suporte nanotubos de carbono na dopagem com nitrogênio e avaliou os efeitos deste material na oxidação eletroquímica do metanol, foi observado uma alta eficiência do material devido a forte interação entre os nanotubos de carbono e os elétrons do grupo funcional do nitrogênio que consequentemente promoveu a estabilidade do catalisador PtRu/C.

Zhang, et al. [64] utilizaram carbono nanohorns como suporte na dopagem com nitrogênio e observou uma melhor dispersão das nanopartículas metálicas de PtRu/C, devido ao menor tamanho de partículas e obteve melhor atividade catalítica na oxidação eletroquímica do metanol devida a interação eletrônica metal/suporte. A dopagem com nitrogênio pode ser feita utilizando diferentes concentrações, Wu et al. [58] utilizaram método de carbonização de polianilina na preparação de suportes dopados, em concentrações (0,8, 1,3, 3,2 e 5,1%) para investigar os efeitos do nitrogênio no suporte de carbono, e assim observou que as diferentes quantidade de nitrogênio interferiam no resultado de resistência de transferência de carga entre o carbono/eletrólito quando comparou com o material não dopado, a melhor atividade catalítica para oxidação eletroquímica do metanol foi 5,1% de N, e atribuído, a forte interação

eletrônica entre as partículas e o suporte combinado com a menor resistência de carga entre o carbono/eletrólito.

Outro estudo que utilizou altos teores de N na dopagem de suporte nanotubos de carbono em concentrações (6,6, 10,5 e 16,7%) visando à oxidação eletroquímica do metanol foi o de Maiyalagan [65], que observou o melhor resultado na dopagem com 10,5% de N, que pode ser atribuída a existência adicional de sítios catalíticos sobre a superfície do material suportado, favorecendo a dispersão das nanopartículas metálicas de Pt.

Outros elementos usados como dopantes são: fósforo, boro [59, 67] e enxofre [68, 69], no entanto, estes não têm sido estudados extensivamente como a dopagem com nitrogênio [70].

O elemento P tem se mostrado um material promissor na dopagem de suporte de carbono. Liu *et al.* [71] utilizaram termólise na preparação da síntese de nanotubos de carbono ou grafeno dopados com P em células alimentadas com metanol direto, assim observaram que embora o N é muito utilizado em diversas pesquisas o P apresentou menor tamanho de partícula e consequentemente melhorou a atividade e estabilidade na oxidação eletroquímica do metanol.

Na dopagem com P Ma *et al.* [72] demonstraram que adição de Ni2P aumentou a atividade e durabilidade do catalisador preparado com nanopartículas de Pt para aplicação na oxidação eletroquímica do metanol. O enriquecimento do carbono com P é descrito por Li *et al.* [73] no preparo de catalisador Pt e relata modificações como menor tamanho das nanoparticulas metálicas, melhor atividade catalítica para atividade na MOR e durabilidade.

Song et al. [84] prepararam carbonos mesoporosos com diferentes concentrações de P (3,5, 7, 14%) e observaam melhor resultado para dopagem feita com 7% que foi atribuído a uma melhor dispersão das nanopartículas de Pt, maior atividade eletrocatalítica, melhor estabilidade quando comparado com o material comercial sem dopagem. Wen et al. [74] investigou o P para aplicações em dispositivos de energia para supercapacitores e células a combustível e obteve bons resultados na dopagem utilizando uma baixa concentração de P (1,3%) suportado a grafeno, apresentando melhoria em termos de capacitância e estabilidade em comparação com o material sem dopagem.

O elemento S não tem sido estudado tanto quanto aos elementos N e P, pois geralmente é utilizado como dopante junto aos elementos, N e B no processo conhecido como co-dopagem e geralmente aplicado na RRO [75]. A dopagem com S não é simples como a realizada com N, pois ao contrario do N o S não substitui o átomo de carbono no interior da camada ele ocupa locais de defeitos [59]. Kicinski e Dziura [76] preparam pela técnica carbonização de resorcinol a dopagem com S em carbono xerogel, utilizando 5% de S visando à aplicação como catalisadores em células a combustíveis PEMFC na RRO, o bom desempenho catalítico do material foi atribuído a porosidade e alta taxa de transferência de elétrons.

Os catalisadores de Pt/C dopado com S é foi atualmente investigado por Hoque *et al.* [75] e mostraram que a adição deste elemento proporcionou alta condutividade elétrica para servir como eletrocatalisador na aplicação da RRO.

Recentemente a presença do heteroátomo S também foi investigada por Alegre et al. [77] utilizando carbono xerogel na aplicação de RRO e MOR em células a combustível tipo PEMFC, o material foi preparado por tratamento térmico contendo de 1 a 7% de S, o bom resultado deste material foi atribuído a alta porosidade do material, alta densidade que aumentou a condutividade elétrica, menores tamanhos de partículas levando a uma melhor dispersão das nanoparticulas de Pt além de apresentar resistência a processos de corrosão.

Daimon e Kurobe [78] investigaram a dopagem com N, S, P e mostraram que a adição destes elementos não metálicos podem diminuir o tamanho das nanopartículas metálicas de PtRu depositadas sobre o suporte de carbono e melhorar o desempenho catalítico para a oxidação eletroquímica do metanol. Qin *et al.* [79] investigou a utilização de N na dopagem de grafeno 3D e relata a melhor atividade catalítica para os catalisadores Pt preparados com o carbono dopado, excelente durabilidade e notável tolerância ao CO, frente a oxidação eletroquímica do metanol.

2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DA SINTESE DOS CARBONOS MODIFICADOS COM HETEROATOMOS

Materiais de carbonos ativados estão sendo utilizados na catalise heterogênea como suportes de carbonos, portanto propriedades físicas e químicas destes materiais tais como, porosidade, dispersão, interação química entre o metal e o suporte são investigados [80].

Duas formas têm sido empregadas para dopar os materiais de carbono com diferentes heteroátomos, a dopagem direta durante a síntese do material de carbono ou dopagem *in situ* e, também, a dopagem pós - síntese utilizando um suporte de carbono e um composto dopante [59].

O método de dopagem in-situ utilizam substâncias orgânicas com maior grau de complexidade, como por exemplo, dimetilformamida [9, 10] e também apresentam alguns inconvenientes como, alto custo, problemas relacionados ao controle de temperatura entre outros [9, 12, 59]. Os métodos in-situ mais conhecidos são deposição química a vapor [7], abordagem solvotérmico [8], irradiação por micro-ondas [9] e descarga a arco [10].

A técnica de deposição química a vapor pode ser utilizada na síntese das camadas de grafeno na dopagem com N, mas possui alguns inconvenientes como a corrosão causada por gases precursores da síntese e por isto necessitada ser controlada precisamente. No método por descarga a arco a síntese de nanotubos ou grafeno de carbono é realizado por vaporização em conjunto com o elemento dopante resultando em um material ativo, porém uma grande desvantagem deste método está no seu alto custo que limita a sua ampla aplicação, dificuldade no controle de tamanho e alinhamento dos nanotubos além da etapa de purificação na separação dos carbonos nanotubos. O método irradiação por micro-ondas produz uma síntese rápida entre o carbono e o material dopante, porém os compostos dopantes utilizados são complexos quando comparado com a técnica de pós-síntese. O mesmo ocorre com o método de abordagem solvotérmico [59].

O método por tratamento térmico é um método pós-síntese, de modalidade simples utilizada para calcinação e também para o tratamento dos materiais dopados. Este método permite utilizar compostos simples na dopagem, como ureia, ácido sulfúrico e ácido fosfórico. O forno utilizado para o tratamento térmico pode conter a passagem de gases como nitrogênio, argônio, entre outros e apresenta a vantagem de utilizar alta temperatura obtendo melhor controle sobre a propriedade final do material [59]. Portanto a proposta de utilizar tratamento térmico na dopagem do carbono com diferentes materiais e torná-los funcionais tem sido investigado [60].

A TAB. 1 representa os estudos mais recentes feitos com as diferentes técnicas citadas na preparação das sínteses dos carbonos com heteroátomos.

Tabela 1. Estudos recentes de dopagem em carbono utilizando diferentes métodos de dopagem com N, S, P e B.

Método de Síntese	Carbonos	Heteroatomos	Fonte Heteroátomos	Aplicação	Referências
TratamentoTermico, Plasma Térmico, Carbonização Hidrotermica.	Grafeno, nanotubos e nanofibras	Nitrogênio, Boro e Fósforo	Dicianodiamida, Tricloreto de Boro e Trifinilfosfina	RRO	[59]
Carbonização Hidrotérmica	Óxido de Grafeno	Nitrogênio	Ureia	MOR	[81]
Microondas Assistido	Nanotubos de Carbono	Nitrogênio	Poli Cloreto de Amônio Dimetil Dialil	MOR	[60]
Deposição de Vapor Química	Nanofibras	Nitrogênio	Amônia	RRO	[82]
Tratamento Térmico	Nanofibras	Nitrogênio	Dicianodiamida	RRO	[83]
Tratamento Térmico	Óxido de Grafeno	Boro e Nitrogênio	Ácido Bórico e Ureia	MOR	[67]
Tratamento Térmico	Mesoporos de Carbono	Fósforo	Trifenilfosfano	MOR	[84]
Térmolise	Nanotubos de Carbono Multicamadas	Fósforo	Trifenilfosfina	MOR	[71]
Carbonização Hidrotérmica	Grafeno	Enxofre	Frutose e Ácido Sulfúrico	RRO	[68]
Tratamento Térmico	Mesoporos de Carbono	Enxofre	Ácido Sulfúrico	RRO	[69]

Os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C tem apresentado bons resultados na MOR utilizando os suportes dopados com N, S e P respectivamente, neste contexto a utilização destes elementos em substâncias simples como: ureia, ácido sulfúrico e ácido fosfórico foram investigados como dopantes sobre o suporte comercial de carbono *Vulcan XC 72* neste trabalho.

3. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo, a preparação de suportes de carbono dopados com nitrogênio (N), enxofre (S) e fósforo (P) utilizando o carbono *Vulcan XC72* como fonte de carbono. Os materiais de carbono obtidos foram usados como suportes para a preparação de eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C (nanopartículas Pt e PtRu suportadas em carbono) os quais foram testados na oxidação eletroquímica do metanol.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS CARBONOS MODIFICADOS COM HETEROÁTOMOS (N, S, P)

O suporte de carbono *Vulcan XC72* utilizado em todas as preparações foi inicialmente tratado a 800° C por 2h sob atmosfera de argônio para eliminar possíveis compostos orgânicos adsorvidos em sua superfície.

As sínteses dos carbonos modificados com N foram realizadas por tratamento térmico de uma mistura contendo o suporte de carbono *Vulcan XC72* e diferentes concentrações de ureia de modo a obter carbonos funcionalizados tendo concentrações em massa de N de 1%, 2,5% e 5%. O suporte de carbono e a ureia foram inicialmente misturados em um almofariz e submetidos a tratamento térmico a 800° C por 2h sob atmosfera de argônio [85].

Para a preparação do material funcionalizado com S foi utilizado o ácido sulfúrico de modo a obter um material com 5% em massa de S. O ácido sulfúrico foi misturado ao suporte de carbono e a mistura resultante foi submetida ao tratamento térmico a 200° C por 16h sob atmosfera de argônio. Após o sólido obtido foi lavado com excesso de água e seco a 70° C por 2 h [68].

Para o material funcionalizado com P foi utilizado o ácido fosfórico de modo a obter um material com 8% de P [84]. O ácido fosfórico foi adicionado ao suporte de carbono e a mistura resultante foi seca a 80°C por 2 h. O sólido resultante foi submetido a tratamento térmico a 800° C por 2h, após foi lavado com excesso de água e seco a 70° C por 2 h.

Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X e por Espectroscopia Dispersiva de Raios X.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

Os materiais preparados com N, S e P, por tratamento térmico e os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C pelo método de redução por álcool, foram

caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Para esta análise o material de carbono é colocado em um suporte de alumino, depois prensado em uma dupla face de carbono e por fim é realizado uma análise semi-quantitativa das amostras.

O equipamento microscópio de varredura eletrônico, modelo XL30, Philips, com feixe de elétrons de 20 keV, foi utilizado no Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CCCH).

4.2.2 Difração de Raios X

Os valores de tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores Pt/C, foram calculados a partir da equação de Scherrer, Equação (1) [86], utilizando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas pois no intervalo de 20 entre 60° e 75° não há contribuições de outras fases.

$$d = \frac{K.\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$
 (Equação 1)

Onde d é o diâmetro médio das partículas em angstrons (Å); K é constante que depende da forma dos cristalitos (foi utilizado o valor de K= 0.9 admitindo-se cristalitos esféricos); λ é o comprimento de onda da radiação usada (no caso a radiação do CuK $_{\alpha}$, ou seja, λ = 1.54056 Å) β é a largura a meia altura do pico (220) em radianos e θ é o ângulo de Bragg, em grau, para o ponto máximo do pico analisado, ou seja o pico (220).

4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas nos carbonos modificados com os heteroátomos (N, S e P) com o equipamento LAMULT (Xplora) da Horiba utilizando um laser de 532 nm. A partir dos espectros foi determinada a razão de intensidade das bandas D e G do carbono (I_D/I_G).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O equipamento JEO-JEM2100 foi operado a 200 kV, foi utilizado para se obter analises de micrografias para avaliar a dispersão das nanopartículas (nm), homogeneidade e tamanho de nanopartículas bem como realizar a construção de histogramas estipulando o tamanho médio das nanopartículas. O software Imagem J foi utilizado para a contagem das nanopartículas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES Pt/C E PtRu/C

Os eletrocatalisadores com (20%) em massa de Pt/C e PtRu/C (razão atômica Pt:Ru de 50:50) foram preparado pelo método de redução por álcool usando H₂PtCl_{6.6}H₂O e RuCl_{3x}H₂O como fonte de metais, etileno glicol como solvente e agente redutor, água deionizada como solvente. Neste método, as fontes de metais são dissolvidas na solução etileno glicol: água (3:1, v:v) e o suporte de carbono é adicionado. A mistura resultante é submetida ao ultrassom por 10 min. e em seguida permanece sob-refluxo a 140°C por 2 h [25].

Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de raios X, Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e por Voltametria Cíclica.

4.4 ESTUDOS DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL

Os eletrocatalisadores obtidos foram testados eletroquimicamente por voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando a técnica da camada ultrafina [87]. Está técnica consiste na preparação de uma tinta contendo 10 mg

de catalisador, 900 μL de água deionizada, 20 μL de solução de dispersão de % (v/v) de Nafion, 100 μL de álcool isopropílico. A mistura é submetida ao sistema de ultrasson por 30 min. Posteriormente é depositada uma quantidade de 20 μL da solução no eletrodo de trabalho.

Os experimentos foram realizados utilizando três eletrodos: o eletrodo de trabalho, um eletrodo reversível de (ERH) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo. Foi utilizado como um eletrólito suporte, 0.5 mol. L⁻¹ de H₂SO₄ [88, 89]. Os estudos de voltametria foram realizados no intervalo de potencial 0,05 - 0,8 V com uma velocidade de varredura em 10mV/s. Os experimentos foram executados primeiro na ausência de metanol e posteriormente na presença de 1,0 mol/L de metanol em solução saturada com N₂ a temperatura ambiente.

Os experimentos para a avaliação da eletroatividade dos eletrocatalisadores foi feita pela técnica de cronoamperometria a qual foi realizada na presença de metanol mediante a aplicação de um potencial de 500 mV por 30 min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES DE CARBONOS MODIFICADOS COM HETEROÁTOMOS

5.1.1 Difração de Raios X

Os carbonos dopados com nitrogênio, enxofre e fósforo (N, S e P) foram inicialmente caracterizados por difração de raios X como mostrada na FIG. 5. O difratograma do carbono *Vulcan XC72* apresenta picos em 20 = 23° associado ao plano (002) do carbono além do pico em 20 = 43° associado ao plano (004) mostrando tratar-se de um carbono amorfo [90]. É relatado na literatura que a dopagem do carbono com heteroátomos leva a uma diminuição no parâmetro de rede do plano (002) quando comparado ao carbono não dopado [58], ocorrendo um deslocamento do pico para ângulos maiores. Nos materiais avaliados isto parece mais evidente para os materiais modificados com P e S do que para os materiais modificados com N.

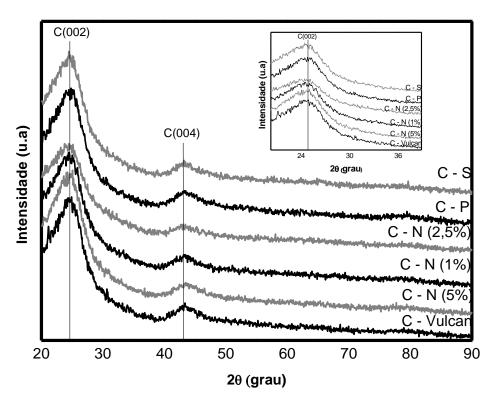


FIGURA 5 – Difratogramas de Raios-X das amostras: *Vulcan XC72*, fósforo P (8%), enxofre S (5%), nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%).

5.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram utilizados para confirmar a estrutura de carbono na dopagem com os heteroátomos (N, S e P) como mostra a FIG. 6. A intensidade das bandas D (1340 cm $^{-1}$) e G (1590 cm $^{-1}$) do carbono foram utilizados para medir a desordem da estrutura do carbono devido a presença de heteroátomos. Como esperado os materiais dopados com heteroátomos apresentaram as seguintes razões I_D/I_G : N 2,5% (0,74), N 5% (0,84), S (0,91) e P (0,82), sendo que todos os materiais apresentaram maior nível de desordem quando comparado o material comercial *Vulcan XC72* (0,71) [59].

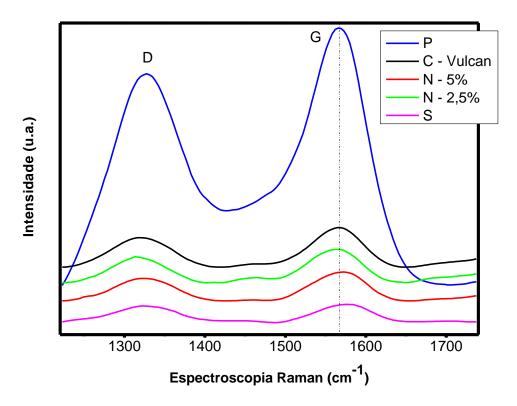


FIGURA 6 – Espectros Raman das amostras de Carbono Vulcan XC72 e dos carbonos modificados com nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%), enxofre e fósforo.

5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X – (EDX)

Os suportes foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Para os materiais preparados com S e P foi identificada a presença destes elementos e a análise semi-quantitativa

mostrou que o carbono funcionalizado com S apresentou uma porcentagem em massa de 3% e para o material preparado com P a porcentagem em massa foi de 6%. Para estes dois casos as porcentagens em massa encontram-se próximas aos valores nominais (5% e 8%, respectivamente). Para os materiais preparados com N a técnica de EDX apresenta baixa sensibilidade para este elemento e não foi possível fazer sua identificação. Assim, outras técnicas devem ser utilizadas para a quantificação do N nestes materiais.

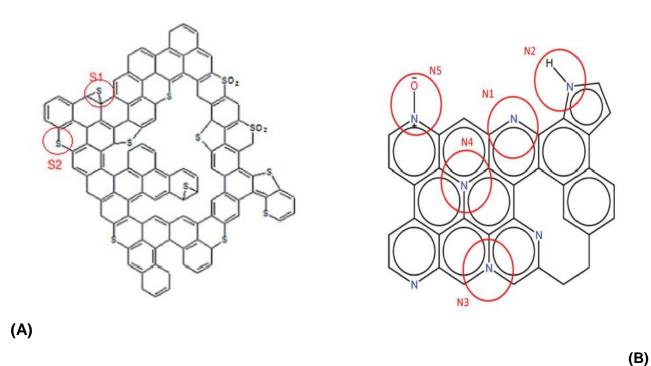
5.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FÓTON ELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A técnica mais adequada para a identificação e quantificação dos heteroátomos por espectroscopia de fóton elétrons excitados por raios X (XPS), a qual permite identificar os grupos presentes. Os estudos dos carbonos modificados com N por esta técnica têm mostrado que o elemento nitrogênio pode estar posicionado em quatro configurações de ligações após a dopagem: piridínico, pirrólico, grafítico e piridínico oxidado. Os átomos de nitrogênio, piridínico e pirrólico estão posicionados nas bordas e sítios defeituosos e estes não aumentam o número de elétrons no sistema π deslocalizado. Os átomos grafíticos substituem os átomos de carbono dentro da estrutura grafite. Portanto, eles possuem a mesma configuração dos átomos de carbonos grafíticos introduzindo elétrons extras no sistema- π deslocalizado. Os átomos de nitrogênio piridínicos podem também estar presentes na forma oxidada [59, 91, 60].

A FIG 7, mostra as configurações dos carbonos modificados com os heteroátomos N, S e P.

ENXOFRE

NITROGÊNIO



FÓSFORO

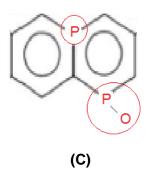


FIGURA 7 – Representações das configurações dos heteroátomos (A) enxofre, (B) nitrogênio e (C) fósforo [59].

Para os carbonos dopados com fósforo observou-se por XPS a presença de duas configurações com a ligação fósforo e carbono (P-C) ou fósforo e oxigênio (P-O), enquanto que o elemento enxofre também pode apresentar duas configurações encontradas nas bordas ou defeitos como C-S-C (S²-) ou C-C-Cox (SO₄²-) respectivamente [59, 68, 71].

Assim, observa-se que a incorporação do nitrogênio aumenta as capacidades do material de carbono como doador de elétrons ou sua basicidade. O aumento da basicidade pode ser relacionado aos pares de elétrons do nitrogênio piridínico e a presença de mais elétrons deslocalizados nos orbitais-π da estrutura de carbono devido ao maior número de elétrons nos átomos de nitrogênio. A diferença de eletronegatividade entre carbono e o nitrogênio, tendo o nitrogênio uma maior eletronegatividade, faz com que este receba elétrons do carbono, levando a geração de uma carga positiva parcial nos átomos de carbono. No caso da dopagem com fósforo, este tende a doar elétrons aos átomos de carbono devido sua menor eletronegatividade, criando assim uma carga parcial positiva no átomo dopante [59, 85, 91].

5.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES Pt/C PREPARADOS COM OS CARBONOS MODIFICADOS COM HETEROÁTOMOS (N, S, P)

5.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A TAB.2 mostra os valores de tamanho de cristalito para os eletrocatalisadores Pt/C suportado carbono *Vulcan XC72* e nos carbonos dopados com enxofre, fósforo, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%).

TABELA 2 – Tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores Pt/C: *Vulcan XC72*, enxofre, fósforo, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%).

Eletrocatalisadores (Pt/C)	Tamanho médio de cristalito ² (nm)
BASF (Comercial)	2
Vulcan XC72	3
S	3
Р	2
N (1%)	2
N (2,5%)	2
N (5%)	3

Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer [86].

A TAB. 2 mostrou que os tamanhos médios de cristalito obtidos pela equação de Scherrer [86] encontram-se na faixa de 2,0 a 3,0 nm.

A FIG. 8 apresenta os difratogramas dos eletrocatalisadores Pt/C preparados e do catalisador comercial Pt/C BASF. Todos os eletrocatalisadores apresentam um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^{\circ}$ associado com o suporte de carbono e cinco picos em aproximadamente $2\theta = 40^{\circ}$, 46° , 68° , 82° , 86° referente aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de corpo centrado (cfc) da Pt [92].

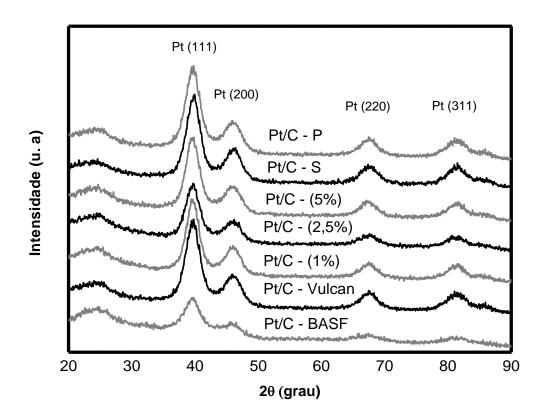


FIGURA 8 – Difratogramas de Raios-X das amostras: Pt/C: BASF, *Vulcan XC72*, fósforo (P), enxofre (S), nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%).

5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X – (EDX)

A análise por EDX mostra a presença de Pt em todos os materiais preparados, enquanto que, para os eletrocatalisadores preparados com os suportes de carbono dopados com enxofre (S) e fósforo (P) não ocorreu variações significativas nos valores de % em massa de S e P quando comparado aos suportes de partida.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

As micrografias eletrônicas de transmissão e os histogramas dos eletrocatalisadores Pt/C preparados com o carbono *Vulcan XC72* e com os carbonos modificados com nitrogênio são mostrados na FIG. 9.

Os histogramas foram construídos baseados na contagem de cerca de 200 nanopartículas. De um modo geral, as nanopartículas encontram-se bem dispersas nos suportes de carbono para todos os eletrocatalisadores e o tamanho médio de partículas encontra-se na faixa de 4-5 nm.

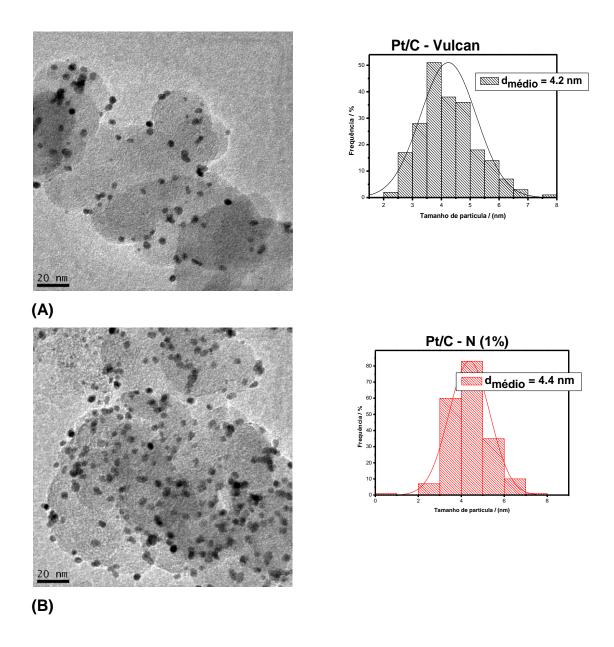


FIGURA 9 - Microscopia eletrônica de transmissão **(**MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento: (A) Pt/C - *Vulcan XC72* (800° C), (B) Pt/C - 1% de nitrogênio.

A FIG. 10, mostra as microscopia de transmissão dos eletrocatalisadores Pt/C – N (2,5%) e N (5%), as nanopartículas encontram-se em média em 3,9 e 5,4 nm respectivamente.

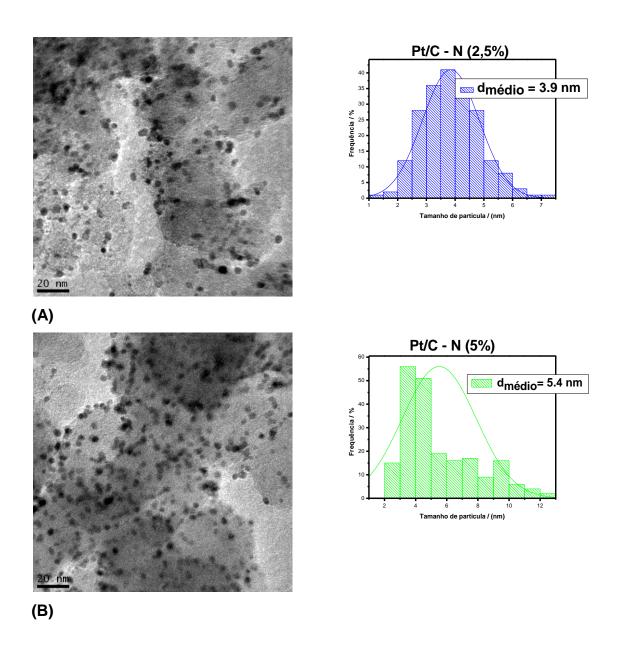
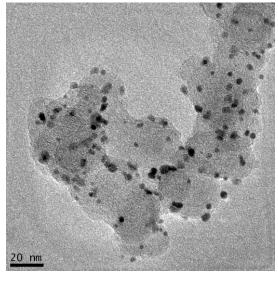
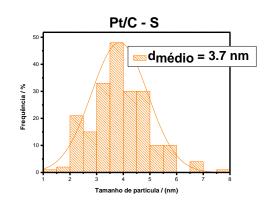


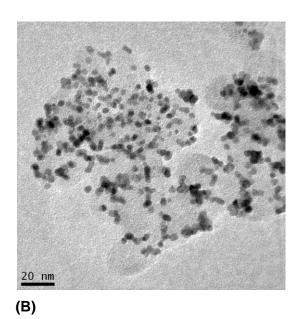
FIGURA 10 – Microscopia eletrônica de transmissão **(**MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento: (A) Pt/C - 2,5 de nitrogênio (B) Pt/C - 5% de nitrogênio.

Na FIG. 11, os histogramas representam as micrografias dos eletrocatalisadores Pt/C - S e Pt/C - P, as nanopartículas encontram-se em média em 3,7 e 3,8 nm respectivamente.





(A)



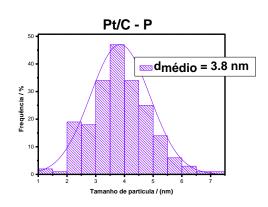


FIGURA 11 - Microscopia eletrônica de transmissão **(**MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento: (A) Pt/C – S e (B) Pt/C – P.

5.2.4 Voltametria Cíclica

A FIG. 12 apresenta o perfil voltamétrico em meio ácido para os eletrocatalisadores Pt/C, onde pode-se avaliar o perfil da região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

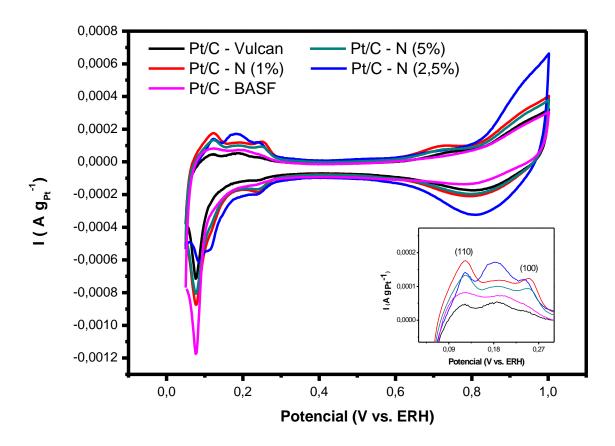


FIGURA 12 - Voltametria cíclica do eletrocatalisador Pt/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹.

O perfil de adsorção/dessorção de hidrogênio e a região da dupla camada elétrica são observadas na região 0,4 a 0,65 V vs. ERH para os eletrocatalisadores de Pt. Nos voltamogramas cíclicos os picos de dessorção de hidrogênio (em destaque na FIG. 12) em 0,12 V e 0,24 V correspondem aos planos (110) e (100) presentes na superfície dos eletrocatalisadores de Pt [93]. Assim, observa-se que os eletrocatalisadores Pt/C preparados com os suportes de carbono modificados com N apresentam a região 0,4 a 0,65 V vs. ERH melhor definida que a observada para o eletrocatalisador preparado com o suporte *Vulcan XC72* e o comercial BASF. Portanto, estes resultados sugerem modificações na estrutura dos eletrocatalisadores preparados com os suportes de carbono dopados com N provavelmente devido a interação metal-suporte levando a modificações em suas superfícies [59].

No material preparado com o suporte com 2,5% de N observa-se o pico (110) em 0,12 V e o pico (100) em 0,25 V, que contém a contribuição em (111)

acentuado próximo ao pico (100). Este material também apresentou maior alargamento na dupla camada elétrica quando comparado aos materiais preparados com 1 e 5% de N.

Na FIG. 13, é mostrado o perfil voltametrico para os materiais Pt/C com os dopantes nitrogênio, enxofre e fósforo (N, S, P) e os catalisadores *Vulcan XC72* e BASF.

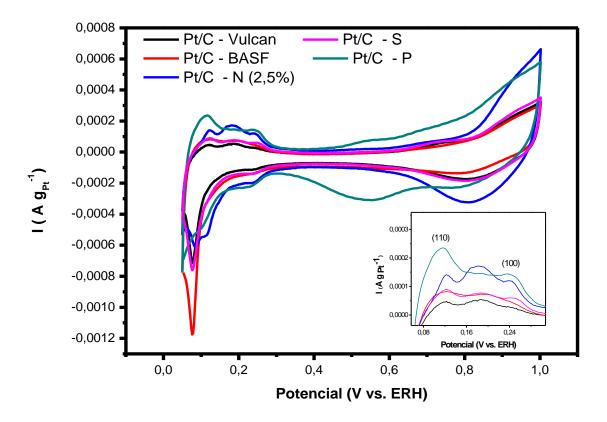


FIGURA 13 - Voltametria cíclica do eletrocatalisador Pt/C com *Vulcan XC7*2, BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Os eletrocatalisadores Pt/C preparados com os suportes de carbono dopados com P e N apresentaram a região de adsorção/dessorção de hidrogênio melhor definida quando comparados aos eletrocatalisadores preparados com o suporte de carbono dopado com S e com o carbono *Vulcan XC72*. O material preparado com o suporte dopado com P apresentou o picos referente ao plano (110) e (100) em 0,12 V e 0, 25 V respectivamente com maior intensidade, quando comparado com os materiais dopados com N (2,5%) e com S. Além disso, o material dopado com P apresentou também um maior

alargamento da região de dupla camada (0,4 – 0,65 V) sugerindo a existência de uma maior quantidade de espécies oxigenadas neste material [71, 84].

5.2.5 Oxidação Eletroquímica do Metanol

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C na presença de metanol são mostrados na FIG. 14. De um modo geral, os materiais preparados com os suportes de carbono dopados com N apresentaram o início da oxidação do metanol em potenciais menores e maiores valores de corrente que os observados para os materiais preparados com *Vulcan XC72* e para o catalisador comercial BASF. O eletrocatalisador preparado com o suporte dopado com N (2,5%) apresentou maiores valores de corrente que os materiais preparados com 1 e 5% em toda a faixa de potencial. Vários trabalhos descritos na literatura [58, 65, 94, 95] têm atribuído a melhor atividade catalítica dos materiais preparados com suportes de carbono dopados com N a fatores como a melhor distribuição das nanopartículas sobre o suporte e ao menor tamanho de partícula, o que leva a um aumento da área ativa do catalisador, e também a uma melhor interação metal/suporte o, que resulta em um catalisador com maior estabilidade e a modificações na estrutura eletrônica, resultando em melhor atividade catalítica.

Resultados semelhantes que os apresentados para N foram investigados por Olson *et al.* [96] que observaram o melhor desempenho eletroquímico para o material dopado com N, apresentando melhor atividade catalítica e estabilidade quando comparado com materiais sem dopagem.

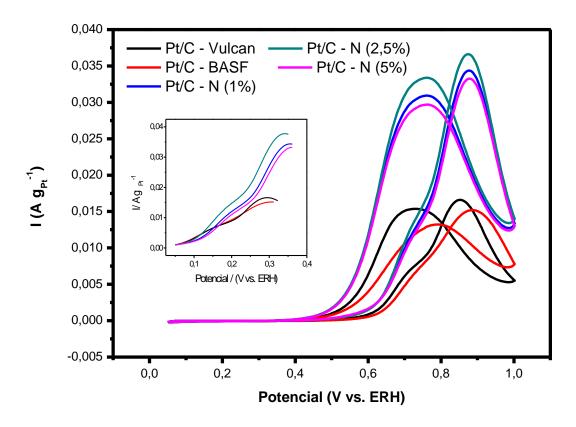


FIGURA 14 – Voltametricas cíclicas dos eletrocatalisadores Pt/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) para a oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol. L⁻¹ contendo CH₃OH 1,0 mol. L⁻¹.

Na FIG. 15 são mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores Pt/C preparados com os suportes de carbono dopados com nitrogênio (2,5%), enxofre (S) e fósforo (P).

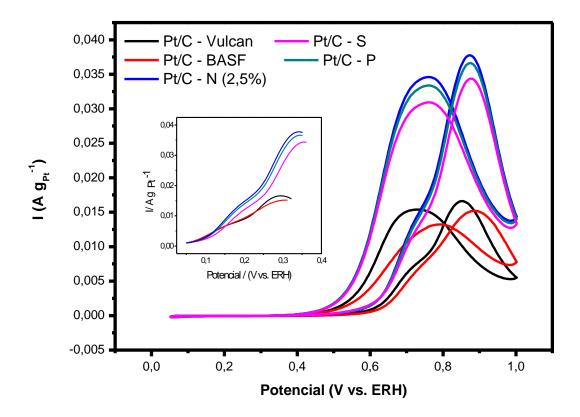


FIGURA 15 – Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores Pt/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio 2,5%, fósforo (P) e enxofre (S) para a oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol. L⁻¹ contendo CH₃OH 1,0 mol. L⁻¹.

Estes materiais também apresentam o início da oxidação do metanol em potenciais menores e maiores valores de corrente que os observados para o material preparado com *Vulcan XC72* e para o catalisador comercial BASF. Os materiais preparados com os suportes de carbono dopados com N e P apresentaram maiores valores de corrente que o material dopado com S. No entanto Alegre *et al.* [77] utilizaram S na dopagem e mostraram que o bom resultado deste material quando comparado com o comercial pode ser atribuído a alta porosidade do material, alta densidade que aumentou a condutividade elétrica, menores tamanhos de partículas levando a uma melhor dispersão das nanoparticulas de Pt, portanto apresentando resultados próximos aos observados neste trabalho.

5.2.6 Cronoamperometria

A atividade e a estabilidade dos eletrocatalisadores Pt/C preparados com o suporte de carbono dopado com N foram avaliadas pela técnica de cronoamperometria. Estes testes foram executados mediante aplicação, no eletrocatalisador (eletrodo de trabalho) em um potencial de 500 mV por 30 min (FIG. 16).

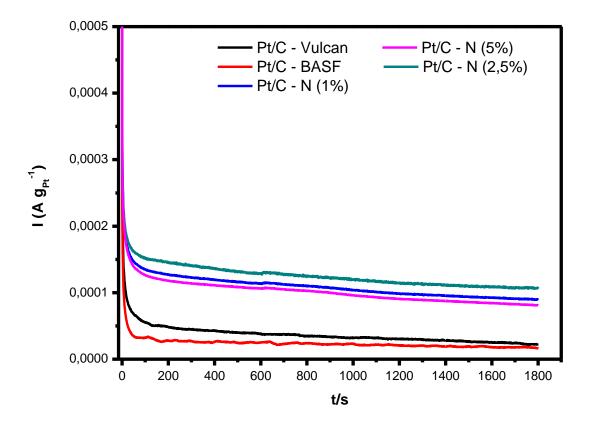


FIGURA 16 – Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pt/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 mol. L^{-1} contendo CH_3OH 1,0 mol. L^{-1} com velocidade de 0,5 V/s.

Os resultados da cronoamperometria corroboram com os observados na voltametria cíclica (FIG. 14) observando que o material dopado com N (2,5%) apresentou um maior valor de corrente quando comparado com o material comercial. Os materiais preparados com o suporte de carbono dopado com N apresentaram-se estáveis ao longo do período de reação.

As análises cronoamperométricas dos eletrocatalisadores Pt/C preparados com os suportes dopados com nitrogênio (2,5%), enxofre (S), fósforo (P), são mostrados na FIG. 17.

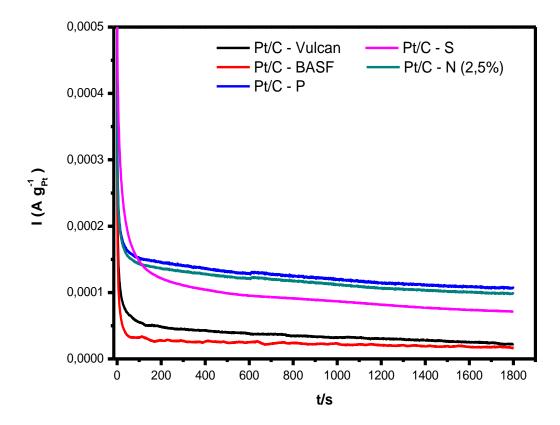


FIGURA 17 – Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pt/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol. L⁻¹ contendo CH₃OH 1,0 mol. L⁻¹ com velocidade de 0,5 V/s.

Os resultados da cronoamperometria corroboram com os observados na voltametria cíclica (FIG. 15) observando que o material dopado com P apresentou maior valor de corrente em relação ao tempo que o material comercial. Os materiais preparados com os suportes de carbono dopados apresentaram estáveis ao longo do período de reação. A atividade catalítica dos materiais apresentados são semelhantes com os resultados de Song *et al.* [84] utilizaram P para dopar carbono mesoporoso e na preparação do catalisador contendo Pt, e descreve que este material pode ser um excelente catalisador no ânodo para DMFC.

Na TAB. 3 são mostrados os potenciais de início de oxidação (obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos) e os valores finais de corrente da oxidação eletroquímica do metanol (a partir dos dados cronoamperometria) dos eletrocatalisadores Pt/C. Observa-se que os menores valores de potencial são referentes aos eletrocatalisadores preparados com os suportes dopados quando comparado ao material preparado com o *Vulcan XC72* e o eletrocatalisador comercial BASF. A corrente final obtida para os eletrocatalisadores preparados com os suportes dopados apresentaram-se também maiores que o material preparado com o carbono *Vulcan XC72* e o material comercial. Os menores valores de oxidação partiram dos carbonos modificado com os heteroátomos N - 1, 2,5 e 5% (0,47 - 0,48), S (0,47) e P (0,46), quando comparado ao eletrocatalisador *Vulcan XC72* (0,52) e o eletrocatalisador comercial BASF (0,51). Os valores de corrente final de cronoamperometria realizado com os carbonos modificados apresentaram-se 3 a 5 vezes maior que eletrocatalisador comercial BASF.

TABELA 3 – Apresenta os valores de corrente e potenciais das voltametrias e cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pt/C.

Eletrocatalisadores (Pt/C)	Potencial Início de Oxidação (V vs ERH)	Corrente final (A)
BASF	0,51	
Vulcan XC72	0,52	0,3
S	0,47	3,0
Р	0,46	5,0
N (1%)	0, 47	4,0
N (2,5%)	0, 47	4,8
N (5%)	0,48	3,5

5.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES PtRu/C PREPARADOS COM O CARBONO MODIFICADOS COM HETEROÁTOMOS (N, S, P)

5.3.1 Difração de Raios X

A FIG. 18 mostra os difratogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados e o catalisador comercial Pt/C BASF. Os eletrocatalisadores apresentaram picos de aproximadamente 2θ = 40°, 47°, 68° e 85° referente aos planos (111), (200), (220), (311) respectivamente que são característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da Pt [92]. Além disso, para os eletrocatalisadores preparados com os suportes dopados com N e S não é observado o deslocamento destes picos para ângulos maiores sugerindo que o Ru não se encontra na rede cristalina da Pt, contudo, não se observam fases de Ru metálico ou óxidos de Ru sugerindo que este encontra-se em uma fase amorfa [97].

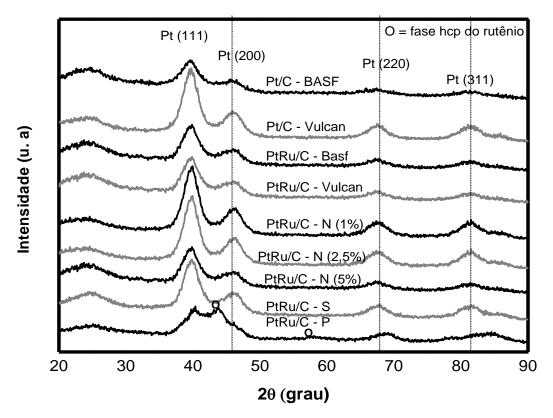


FIGURA 18 – Difratogramas de raios X das amostras Pt/C: *Vulcan XC72*, BASF e PtRu/C: fósforo (H₃PO₄), enxofre (S), nitrogênio(1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%).

Por outro lado, para o eletrocatalisador preparado com o suporte dopado com P, observa-se um deslocamento dos picos da fase Pt (fcc) para ângulos maiores sugerindo a incorporação do Ru na fase (cfc) da Pt. Observa-se também neste caso a presença de picos em aproximadamente 20 = 44° e 58° o quais indicam a presença da face hexagonal compacta (hcp) do rutênio [97 - 99].

Na FIG. 19 observa-se o difratograma dos materiais dopados com P e suas fases. O material Pt/C e PtRu/C apresentaram picos em (111), (200), (220) e (311) que são característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da Pt e suas ligas [92] em aproximadamente $2\theta = 40^{\circ}$, 47° , 68° e 81° , o material Ru/C mostrou em aproximadamente $2\theta = 24^{\circ}$, não foram observados picos do Ru metálico cristalino ou óxidos da fase do Ru, sugerindo que Ru presente encontra-se na fase amorfa.

O difratograma PtRu/C – P apresentou deslocamento dos picos da fase Pt (fcc) para ângulos maiores sugerindo a incorporação do Ru na fase (cfc) da Pt, os picos em aproximadamente $2\theta = 44^{\circ}$ e 58° que indicam a presença da face hexagonal compacta (hcp) do rutênio [98, 99].

No difratograma Ru/C – P apresentou um pico em $2\theta = 44^{\circ}$ atribuído a fase hexagonal compacta (hcp) [100] e a presença de vários outros picos que podem ser provavelmente atribuídos a presença de fosforetos da fase do rutênio [101, 102] e picos característicos do rutênio na fase de óxidos e amorfa [97].

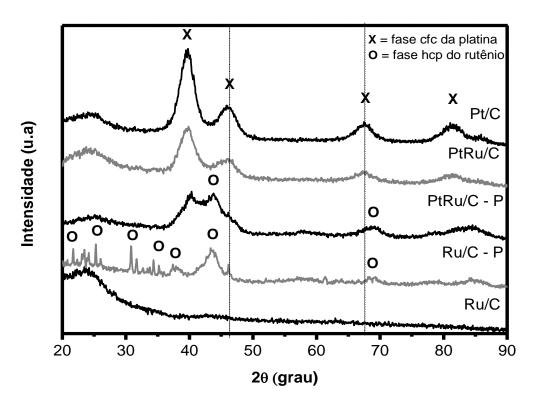


FIGURA 19 - Difratogramas de raios X das amostras contentdo: Ru/C, Ru/C - P, PtRu/C - P, PtRu/C e Pt/C.

5.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A TAB. 4 apresenta valores de razão nominal proporcionais a valores de razão atômica esperado (Pt:Ru (50:50)) e tamanho de cristalito para os eletrocatalisadores PtRu/C.

TABELA 4 – Razões nominais referente a valores de razão atômica esperado (Pt:Ru (50:50)), tamanho de cristalito por porcentagem de massa para os materiais PtRu/C: *Vulcan XC72*, enxofre (S), fósforo (P), nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5), nitrogênio (5%).

Eletrocatalisadores	Razão Atômica EDX (Pt:Ru)	Tamanho de cristalito ² (nm)
PtRu/C – <i>Vulcan XC7</i> 2	52:48	3
PtRu/C - S	49:51	3
PtRu/C - P	45:55	2
PtRu/C – N (1%)	47:53	2
PtRu/C - N (2,5%)	53:47	2
PtRu/C – N (5%)	51:49	2

Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer [86].

As razões atômicas Pt:Ru obtidas por EDX são bastante semelhantes as razões atômicas nominais para todos os casos. O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer [86] encontra-se na faixa de 2,0 a 3,0 nm.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

A FIG. 20 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão e os histogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C – Vulcan XC72 e do eletrocatalisador dopado com N (2,5%). De um modo geral, as nanopartículas encontram-se bem dispersas nos suportes de carbono para todos os eletrocatalisadores e o tamanho médio de partículas encontra-se aproximadamente na faixa 3,0 – 4,0 nm.

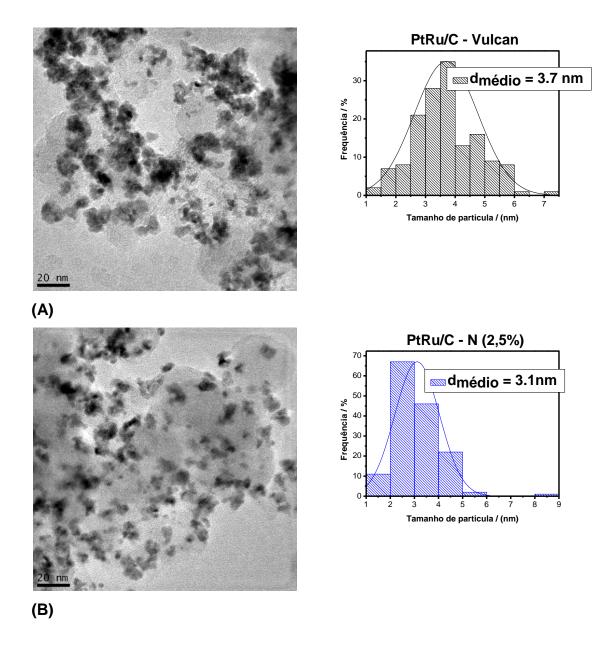


FIGURA 20 – Microscopia eletrônica de transmissão **(**MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento: (A) PtRu/C – *Vulcan XC72*, (B) PtRu/C - N (2,5%).

Na FIG. 21 as micrografias PtRu/C -S e PtRu/C - P, apresentam tamanho médio de 3 nm, o material preparado com P apresentou estar mais disperso no suporte de carbono quando comparado com o material preparados com S.

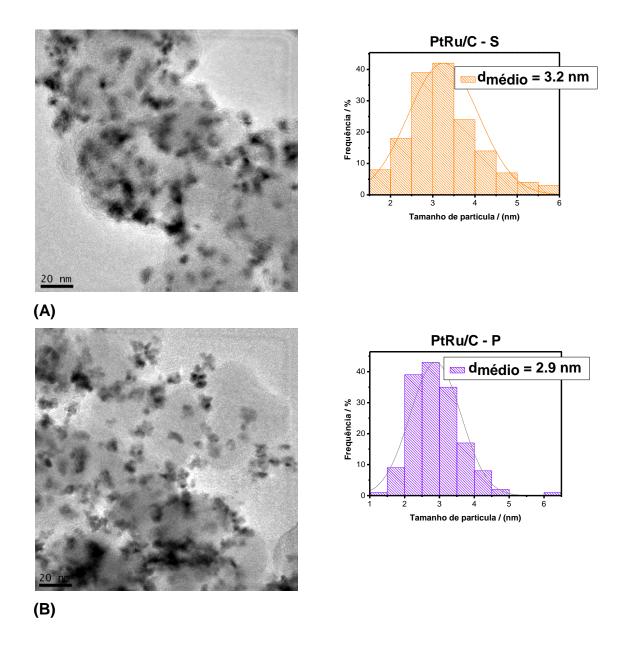


FIGURA 21 – Microscopia eletrônica de transmissão **(**MET) dos eletrocatalisadores preparados após tratamento contendo: (A) PtRu/C – S, (B) PtRu/C – P.

5.3.4 Voltametria Cíclica

A FIG. 22 apresenta o perfil voltamétrico em meio ácido para os eletrocatalisadores PtRu/C, onde pode-se avaliar o perfil da região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

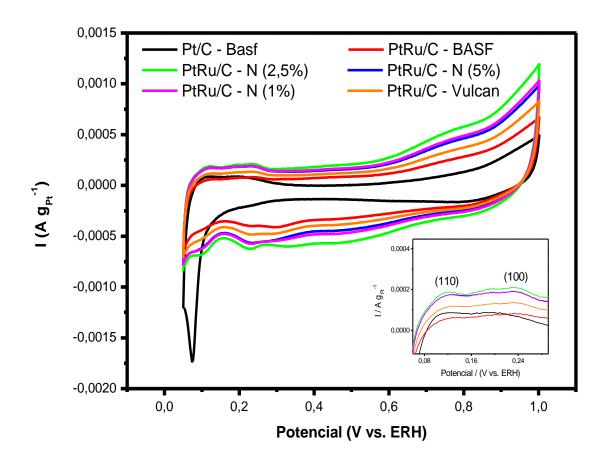


FIGURA 22 - Voltametria cíclica do eletrocatalisador PtRu/C com *Vulcan XC72,* Comercial (BASF), nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹.

O perfil de adsorção/dessorção de hidrogênio e da dupla camada eletrica são observados na região 0,4 a 0,65 V vs. ERH para os eletrocatalisadores PtRu/C. Nos voltamogramas cíclicos os picos de dessorção de hidrogênio foi observado (em destaque na FIG. 22) em 0,11 V, e 0,24 V correspondem aos planos (110) e (100) presentes na superfície dos eletrocatalisadores PtRu/C. Foi observado que os eletrocatalisadores preparados com suportes de carbono modificados com N apresentaram a região 0,4 a 0,65 V vs. ERH melhor definido que observado para o eletrocatalisador preparado com o suporte *Vulcan XC72* e o comercial BASF. Além disso, os materiais dopados com N apresentaram um aumento na dupla camada elétrica provavelmente devido à presença de espécies oxigenadas [64].

Na FIG. 23 são mostrados os perfis voltametricos para os materiais PtRu/C preparados com suportes de carbono dopados com nitrogênio, enxofre e fósforo.

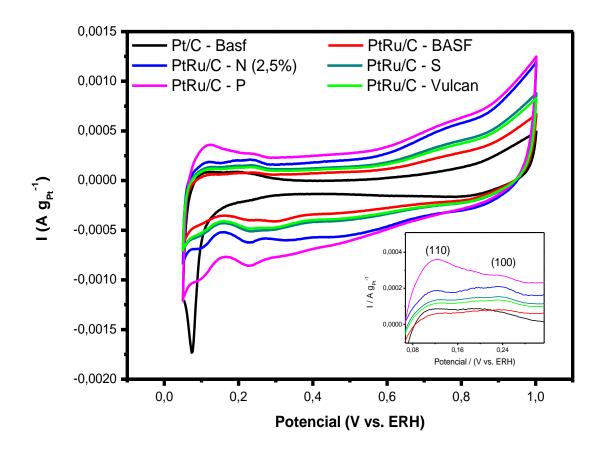


FIGURA 23 - Voltametria cíclica do eletrocatalisador PtRu/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol L⁻¹.

Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com suportes de carbono dopados com os heteroátomos (N, S, P) apresentaram na região 0,4 a 0,65 V vs. ERH de adsorção/dessorção de hidrogênio melhor definida quando comparados aos eletrocatalisadores com o suporte de carbono dopado com S e com o carbono *Vulcan XC72*. O material dopado com fósforo P apresentou o pico referente ao plano (110) em 0,11 V com maior intensidade quando comparado com os materiais dopados N e S. Além disso, o material dopado com P apresentou um maior alargamento na dupla camada elétrica (cerca de

0,4 a 0,65 V) evento atribuído à formação de espécies oxigenadas, provavelmente devido à presença de espécies P-O neste material [71, 84].

5.3.5 Oxidação Eletroquímica do Metanol

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C na presença de metanol são mostrados na FIG. 24.

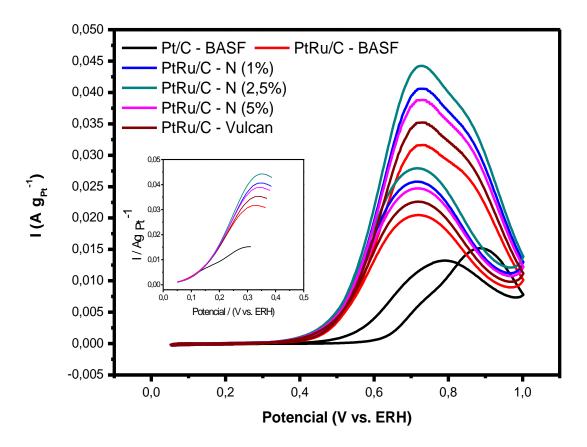


FIGURA 24 – Voltametricas cíclicas dos eletrocatalisadores PtRu/C com *Vulcan XC72*, BASF, Nitrogênio (1%), Nitrogênio (2,5%) e Nitrogênio (5%), para a oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 mol. L^{-1} contendo CH_3OH 1,0 mol. L^{-1} .

Os materiais preparados com suportes de carbono dopados com N de um modo geral apresentaram o inicio da oxidação do metanol em potenciais menores e maiores valores de corrente que os observados para o material preparado com *Vulcan XC72* e o comercial BASF. O eletrocatalisador preparado com o suporte dopado com N (2,5%) apresentou maiores valores de

corrente que os materiais preparados com 1 e 5% em toda a faixa de potencial, como também observado por Cheng et al. [60] utilizando nanotubos de carbono dopados com N.

Na FIG. 25 são mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com suportes de carbono dopados com nitrogênio (2,5%), enxofre (S), fósforo (P).

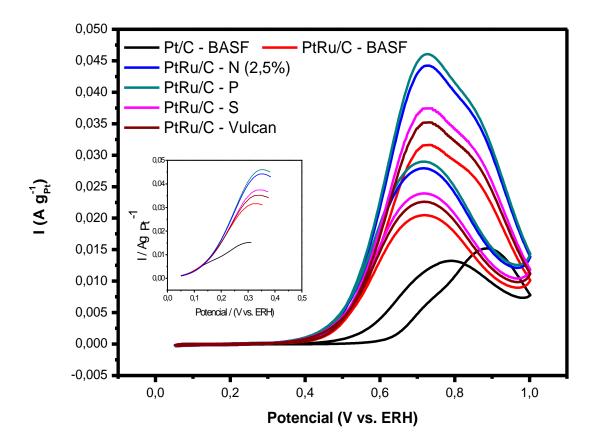


FIGURA 25 – Voltametrica cíclica do eletrocatalisador PtRu/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) para a oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol. L⁻¹ e CH₃OH 1,0 mol. L⁻¹.

Estes materiais apresentam no inicio da oxidação do metanol em potenciais menores e maiores valores de corrente que os observados para o material preparado com *Vulcan XC72* e para o catalisador comercial BASF. Os materiais preparados com os suportes de carbono dopados com N e P apresentaram maiores valores de corrente quando comparado com o material dopado com S.

5.3.6 Cronoamperometria

A FIG. 26, representa os resultados da cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com o suporte nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%), nitrogênio (5%).

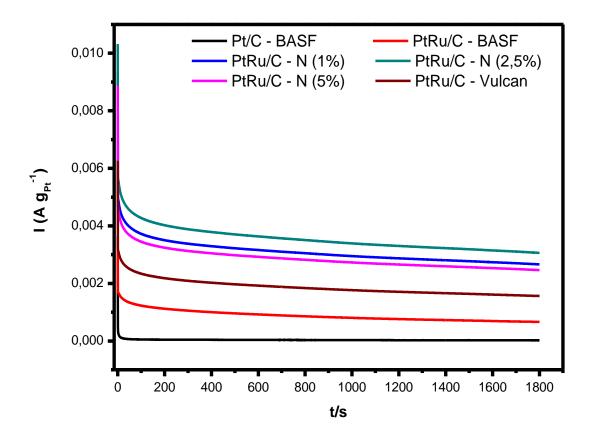


FIGURA 26 – Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio (1%), nitrogênio (2,5%) e nitrogênio (5%) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol. L⁻¹ contendo CH₃OH 1,0 mol. L⁻¹ com velocidade de 0,5 V por 30min.

Em todas as curvas cronoamperométricas há uma acentuada queda de corrente inicial nos primeiros 2 min, posteriormente os valores de corrente permaneceram praticamente constantes por 30 min. Os resultados observados para os materiais dopados com N apresentaram estáveis ao longo do período da reação e com maiores valores de corrente sendo que o material N (2,5%) apresentou um maior valor de corrente quando comparado com o material comercial PtRu/C -Basf.

As análises cronoamperometricas dos eletrocatalisadores preparados com os suportes dopados com enxofre, fósforo e nitrogênio (2,5%) são mostrados na FIG. 27.

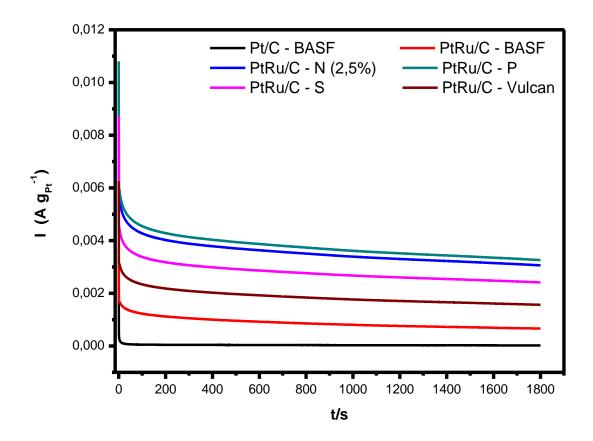


FIGURA 27 – Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtRu/C com *Vulcan XC72*, BASF, nitrogênio (2,5%), fósforo (P) e enxofre (S) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol. L⁻¹ e CH₃OH 1,0 mol. L⁻¹ com velocidade de 0,5 V por 30min.

Os resultados de cronoamperometria obervados para os materiais dopados com (N - S - P) apresentaram estáveis ao longo do período da reação e o material dopado com P apresentou maiores valores de corrente quando comparado ao material comercial PtRu/C – BASF confirmando os resultados observado na (FIG. 25) com maiores valores de corrente obtidos em menores potenciais quando comparado com os materiais modificados com N e S.

Na TAB. 5, são mostrados os potenciais de início de oxidação (obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos) e os valores finais de corrente da oxidação eletroquímica do metanol (a partir dos dados cronoamperometria) dos

eletrocatalisadores PtRu/C. Observa-se que os menores valores de potencial são referentes aos eletrocatalisadores preparados com os suportes dopados N 1, 2,5 e 5% (0,40 – 0,41), S (0,41), P (0,38) quando comparado ao eletrocatalisador *Vulcan XC72* (0,42) e o comercial BASF (0,43). A corrente final obtida para os eletrocatalisadores preparados com os suportes modificados apresentaram-se 2 a 4 vezes maiores que os eletrocatalisadores *Vulcan XC72* e o material comercial BASF.

TABELA 5 – Apresenta os valores de corrente e potenciais das voltametrias e cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C.

Eletrocatalisadores	Potencial Início de	Corrente final
(PtRu/C) – Razão Atômica (50:50)	Oxidação (V vs ERH)	(A g _{Pt} ⁻¹)
BASF	0,43	
Vulcan XC72	0,42	1,4
S	0,41	2,8
Р	0,38	4,7
N (1%)	0, 41	3,3
N (2,5%)	0, 40	3,8
N (5%)	0,41	2,8

5.4 COMPARAÇÕES DOS ELETROCATALISADORES Pt/C E PtRu/C PREPARADOS COM O CARBONO MODIFICADO COM NITROGÊNIO (N)

5.4.1 Oxidação Eletroquímica do Metanol

A FIG. 28 apresenta o voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores PtRu/C com a presença metanol.

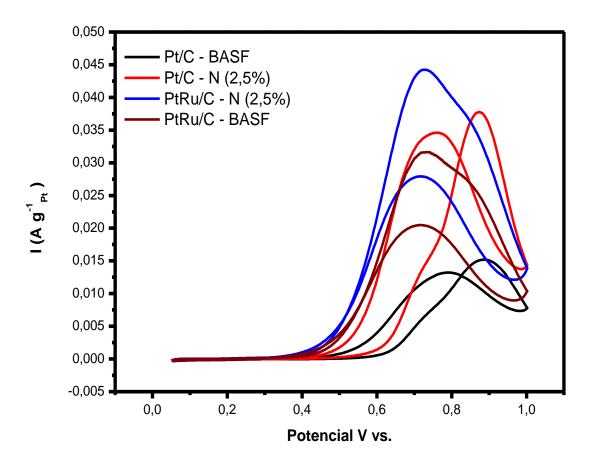


FIGURA 28 - Voltametricas cíclicas dos eletrocatalisadores Pt/C – BASF, nitrogênio (2,5%) e PtRu/C dopados com nitrogênio (2,5%) na oxidação eletroquímica do metanol em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol. L⁻¹ contendo CH₃OH 1,0 mol. L⁻¹.

Os voltamogramas mostraram que o eletrocatalisador PtRu/C dopado com N inicia a oxidação em potencias menores e apresentou maior valores de corrente que o eletrocatalisador Pt/C dopado com a mesma quantidade de N. Os melhores resultados para o eletrocatalisador PtRu/C dopado com N pode ser atribuído à presença do segundo metal Ru resultando na atividade na oxidação eletroquímica do metanol com maior tolerância a CO [103].

5.4.2. Cronoamperometria

As analises de cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C dopados com nitrogênio (2,5%) são mostrados na FIG. 29.

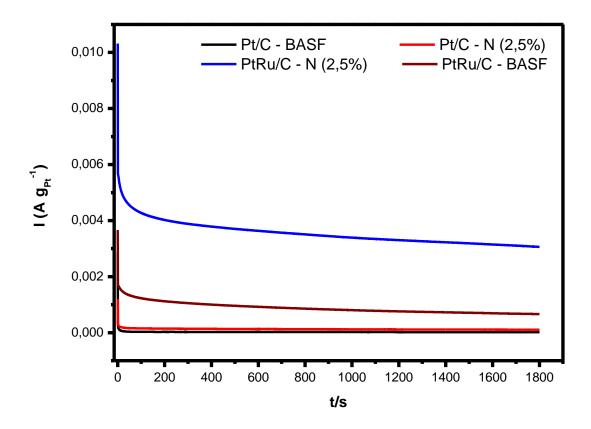


FIGURA 29 – Cronoamperometria dos eletrocatalisadores, Pt/C - BASF, nitrogênio (2,5%) e PtRu/C – N (2,5%) para a oxidação eletroquímica do metanol, em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 mol. L⁻¹ contendo CH_3OH 1,0 mol. L⁻¹ com velocidade de 0,5 V por 30min.

Os resultados de cronoamperometria mostraram que o eletrocatalisador PtRu/C dopado com N apresentou melhor atividade catalítica em relação ao eletrocatalisador Pt/C dopado com N. Evento este que pode ser atribuído ao maior número de espécies oxigenadas em PtRu/C dopado com N ajudando na oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos levando a uma melhor atividade na oxidação eletroquímica do metanol [104].

6. CONCLUSÕES

Os materiais modificados com N, S e P foram preparados pelo tratamento térmico do carbono *Vulcan XC72* com substâncias simples como ureia, ácido sulfúrico e ácido fosfórico, respectivamente. O uso destes suportes modificados com heteroátomos na preparação de eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C resultou em materiais mais ativos para a oxidação eletroquímica do metanol. Os materiais modificados com os heteroátomos no geral apresentaram maiores valores de corrente em menores potenciais que os observados para os eletrocatalisadores *Vulcan XC72* e o comercial BASF na presença do metanol e maiores valores de corrente final de cronoamperometria sendo 3 a 5 vezes maiores que o material comercial BASF.

Para os carbonos modificados com nitrogênio foi observado na preparação dos eletrocatalisadores Pt/C a presença da fase cúbica de face centrada (Pt cfc) e tamanhos de partícula na faixa de 4-5 nm com uma boa distribuição das nanopartículas no suporte. Para os eletrocatalisadores PtRu/C observou-se a presença da fase Pt cfc, no entanto, fases cristalinas de Ru não foram observadas, bem como, a formação de ligas PtRu, o que sugere que o Ru encontra-se como uma fase amorfa nestes materiais. Os tamanhos de partícula apresentam-se na faixa de 3-4 nm com uma boa distribuição das nanopartículas no suporte. Os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C preparados com o carbono *Vulcan XC72* como suporte apresentou características semelhantes aos materiais preparados com nitrogênio. Assim, a melhor atividade dos materiais modificados com nitrogênio possa ser atribuída a uma melhor interação metal-suporte modificando as propriedades catalíticas destes materiais.

Para o carbono modificado com enxofre foram observadas características semelhantes aos eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C preparados com nitrogênio em relação as fases presentes nestes materiais. Apesar de eles apresentarem tamanhos de partículas ligeiramente menores que os materiais preparados com nitrogênio, a atividade eletrocatalítica foi um pouco inferior.

Para o carbono modificado com fósforo foi observado para o eletrocatalisador Pt/C a presença da fase Pt(cfc), enquanto que, para o eletrocatalisador PtRu/C foram observados as fases Pt(cfc) e Ru(hcp). Além

disso, os picos da fase Pt(cfc) encontram-se deslocados para ângulos maiores mostrando a formação da liga PtRu. O tamanho de partículas dos materiais preparados com o suporte modificado com fósforo foi menor que os preparados com nitrogênio e enxofre. Os experimentos de voltametria cíclica mostraram que a contribuição dos sítios (110) da região de adsorção/dessorção do hidrogênio foi relativamente mais intensa que a contribuição dos sítios (100) quando comparados aos materiais modificados com nitrogênio e enxofre e ao carbono *Vulcan XC72*. Os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C preparados com o carbono modificado com fósforo apresentaram-se mais ativos na oxidação eletroquímica do metanol quando comparados aos materiais preparados com nitrogênio e enxofre e ao Carbono *Vulcan XC72*. O aumento de atividade nestes casos pode ser atribuído a diferentes fatores como: ao menor tamanho de partículas, a presença de diferentes espécies de Pt e Ru e as interações metal-suporte.

7. TRABALHOS FUTUROS

No entanto, algumas análises ainda necessitam ser feitas para relacionar a estrutura e a atividade catalítica do material como a analise dos carbonos dopados com N, P e S pela técnica de espectroscopia de fóton elétrons excitados por raios X (XPS) para analisar os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C a fim de determinar as espécies presentes nos suportes e as modificações eletrônicas na estrutura da Pt e do Ru.

8. REFERENCIAS

- [1] STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies, **Nature**, v. 414, p. 345 352. 2001.
- [2] WENDT, H.; SPINACÉ. E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state-of-art, research and development, **Química Nova**, v. 28, p. 1066 1075, 2005.
- [3] BA, H.; LUI, Y.; PHUOC-, L. T.; VIET-, C.D.; MU, X.; DOH, W.H.; THANH-, T. T.; BAAZIZ, W.; DINH-, L. N.; NHUT, J-. M.; JANOWSKA, I.; BEGIN, D.; ZAFEIRATOS, S.; GRANGER, P.;TUCI, G.; GIAMBASTIANI, G.; BANHART, F.; LEDOUXA, M. J.;HUU, C. P-. A highly N doped carbon phase "dressing" of macroscopic supports for catalytic applications. **Chem. Communications**, v. 51, p. 14393 14396, 2015.
- [4] WEI, D. Z.; CHAN, H. S.; Electrochemical deposition of PtRu on an uncatalyzes carbon electrode for methanol electrooxidation. *J.* Electroanal. Chem, v. 569, p. 23 33, 2004.
- [5] SUNDARRAJAN, S.; ALLAKHVERDIEVC, I. S.; RAMAKRISHNA, S. Progress and perspectives in micro direct methanol fuel cell, **International J. Hydrogen Energy**., v. 37, p. 8765 8786, 2012.
- [6] WANG, H.; MAIYALAGAN, WANG. X. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potencial Applications. **ACS Catal.**, v.2, p. 781 794, 2012.
- [7] ZHANG, C.; FU, L.; LIU, M.; WANG, Y.; LIU, Z. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources. **Adv. Mater**, v. 23, p. 1020 1024, 2011.
- [8] DENG, D.; PAN, X.; YU, L;. CUI, Y.; JIANG, Y.; QI, J.;LI, X-.W.; FU, Q.; XUE, X. Q. M.; SUN, G.; BAO, X. Toward N Doped Graphene via Solvothermal Synthesis. **Chem. Mater**, v. 23, p. 1188 1193, 2011.
- [9] LIU, S.; TIAN, J.; WANG, L.; ZHANG, Y.; LUO, Y.; ASIRI, A. M; YOUBI-, AL. A. O.; SUN, X. A Novel Acid-Driven, Microwave-Assisted, One-Post Strategy Toward Rapid Production of Graphitic N Doped Carbon Nanoparticles-Decorated Carbon Flakes from, N-Dimethylformamide and theis Application in Removal of Dye from Water. **RSC Adv**, v. 2, p. 4632 4635, 2012.

- [10] LI, N.; WANG, Z.; ZHO, K.; SHI, Z.; GU, Z.; X, S. Large Scale Synthesis of N-Doped Multi-Layered Grapheme Sheets by Simple Arc-Discharge Method. **Carbon**, v.48, p 255 259, 2010.
- [11] LIU, H.; ZHANG, Y.; LI, R; RACHID-, A. H. Thermal and Chemical Durability of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. **J. Nanoparticle Research**, p. 2-8, 2012.
- [12] WANG, Y.; SHAO, Y.; MATSON, W. D.; LI, J.; LIN, Y. Nitrogen-Doped Grapheme an Its Application in Electrochemical Biosensing. **Acs Nano**, v. 4, p. 1790 1798, 2010.
- [13] PETER, B.; MELKE, J.; MUENCH, F.; ENSINGER, W., ROTH, C. Stable Platinum Nanosctructures on Nitrogen-Doped Carbon Obtained by High-Temperature Synthesis for use PEMFC. **J. Applied Electrochemistry**, v. 44, p.573 580, 2014.
- [14] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M; Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [15] WENT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n.3, p. 470-476, 2002.
- [16] CRISAFULLI, R. Preparação de Eletrocatalisadores PtSnCu/C e Ativação por Processos de Dealloying para Aplicação na Oxidação Eletroquímica do Etanol. 2013. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo SP.
- [17] LINARD, M. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível. São Paulo, SP: **Artliber**, 2010.
- [18] LITSTERE, S.; MCLEAN, G.PEM fuel cell electrodes. **J. Power Sources**, v. 130, p. 61-76, 2004.
- [19] HOLLADARY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catal. Today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.
- [20] GONZALEZ, E. R. Eletrocatálise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- [21] PRINCIP, G; AGRESTI, F.; MADDALENA. A.; RUSSO, D. L. The problem of solid state hydrogen storage. **Energy**, v. 34, n. 12, p. 2087-2091, 2009.
- [22] TRINDADE, F. ESTAÇÃO INAUGURA O 1º POSTO DE ABASTECIMENTO PARA VEÍCULOS MOVIDOS A HIDROGÊNIO DO

- BRASIL, 2009. Disponível em: http://carplace.virgugla.uol.com.br/petrobas-inaugura-o1%c2%b0-posto-de-abastecimento-para-veiculos-movidos-ahidrogeniodo-brasil/. Acesso em: 10 de maio de 2016.
- [23] BASRI, S.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W.; YAAKUB, Z. Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC). **International J. Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 7957-7970, 2010.
- [24] LIU, Z.; GUI, V.; HONG, L.; LIM, T. H. Microwaver heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. **Electrochem. Communications**, v. 8. P. 83-90, 2006.
- [25] NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **J. Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007.
- [26] CRISAFULLI, R.; NETO, A. O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Preparation of PtSn/C skeletal-type eletrocatalyst for ethanol oxidation. **Stud. Surf. Sci. Catal**, v. 175, p. 559-562, 2010.
- [27] LIU, L.; LIN, X-X.; ZOU, Y-S.; WANG, J-A.; CHEN, R-J.; FENG, J-J. One-pot wet-vhemical synthesis of PtPd@Pt nanocrystals supported on reduced grapheme oxide with highly ecectrocatalytic performace for ethylene glycol oxidation. *Electrochim. Acta*, v. 187, p. 576-583, 2016.
- [28] YANG, Y.; WANG.; LIU, Y.; WANG, F.; CHAI, D.; LEI, Z. Pd nanoparticles supported on phenanthroline modified carbon as high active electrocatalyst for ethylene glycol oxidation. **Electrochim. Acta**, v. 154, p. 1-8, 2015.
- [29] FALASE, A.; MAIN, M.; GARCIA, K.; SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. **Electrochim. Acta**, v. 66, p. 295-301, 2012.
- [30] BAIK, S. M.; HAN, J.; KIM, J.; KWON, Y. Effect of deactivation and reactivation of palladium anode catalyst on performance of direct formic acid fuel cell (DAFC). **International J. Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14719-14724, 2011.
- [31] QU, L-W.; GU, M-D.; WANG, B-Z.; ZHANG, J-J. High stability and high activity Pd/ITO CNTs electrocatalyst for direct formic acid fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 137, p. 676-684, 2014.

- [32] Majidi, P.; Altarawneh, M. R.; RYAN, W. D. N.; PICKUP, G. P. Determination of the efficiency of methanol oxidation methanol fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 199, p. 210-217, 2016.
- [33] SIEBEN, M. J.; DUARTE, E. M. M. Nanostructured Pt and Pt-Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation. **International J. Hydrogen Energy**, v. 36, p. 3313-3321, 2011.
- [34] AKRAA-A, M. I.; MOHAMMAD, M. A.; DEAB-E, S. M.; ANADOULI-E, E. B. Electrocatalysis by design: synergistic catalytic enhancement of formic acid eletro-oxidation at core-shell Pd/Pt nanocatalysts. **International J. Hydrogen Energy**, v. 40, p. 1789-1794, 2015.
- [35] CHANG, J.; LI, S.; FENG, L,. QIN, X.; SHAO, G. Effect of material on Pd catalyst for formic acid electrooxidation reaction. **J. Power Sources**, v.266, p. 481-487, 2014.
- [36] COUTANCEAU, C. BRIMAUD, S.; LAMY, C.; LÉGER, J. M.; DUBAU, L.; ROUSSEAU, S.; VIGIER, F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. **Electrochim. Acta**, v. 53, n. 23, p. 6865-6880, 2008.
- [37] SALGADO, C. R. J.; PAGANIN, A. V.; GONZALEZ, R. E.; MONTEMOR, F. M.; TACCHINI, I.; ANSÓN, A.; SALVADOR, A. M.; FERREIRA, P.; FIGUEIREDO, L. M. F.; FERREIRA, S. G. M. Characaterization and performance evaluation of Pt-Ru electrocatalysts supported on different carbon materials for direct methanol fuel cells. **International J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 910-920, 2013.
- [38] LI, X.; FAGHRI, A. Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions. **J. Power Sources**, v. 226, p. 223-240, 2013.
- [39] LI, X.; FAGHRI, A. Review and advances of direct methanol fuel cells part II: modeling and numerical simulation. **J. Power Sources**, v.230, p. 303-320, 2013.
- [40] LAMY, C.; ROUSSEU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 49, n. 22-23, p.3901-3908, 2004.

- [41] XU, C.; FAGHRI, A.; LI, X.; WARD, T. Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell. **Internacional J. Hydrogen Energy**, v. 35, n.4, p. 1769-1777, 2010.
- [42] MAJIDI, P.; ALTARAWNEH, M. R.; RYAN, W. D. N.; PICKUP, G. P. **Electrochim. Acta**, v. 199, p. 210-217, 2016.
- [43] LAMY, C.; GUENOT, B.; CRETIN, M.; POURCELLY, G. Kinetics Analysis of the electrocatalytic of methanol inside a DMFC working as a PEM electrolysis cell (PEMEC) to generate clean hydrogen. **Electrochim. Acta**, v. 177, p. 352-358, 2015.
- [44] SUN, Y. P.; XING, L.; SCOTT, K. Analysis of the kinetics of methanol oxidation in a porous Pt-Ru anodo. **J. Power Sources**, v. 195, n. 1, p. 1-10, 2010.
- [45] FERRIN, P.; NILEKAR, A.U.; GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M.; ROSSMEISL, J. Reactivity descriptors for direct methanol fuel cell anodo catalysts. **Appl. Surf**, v. 602, n. 2, p. 3424-3431, 2008.
- [46] SRIRAMULU, S, JARVI, T. D.; STUVE, E. M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). **Electroanal. Chem**, v. 467, n. 1-2, p. 132-142, 1999.
- [47] HAYDEN, E. B. Particle size and support effects in electrocatalysis. Langmuir, v. 46, p. 1858-1866, 2013.
- [48] DEMIRCI, U. B. Theoretical menas for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells. **J. Power Sources**, v. 173, p. 11-18, 2007.
- [49] VIDAKOVIC, S. L.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K.; NAGABHUSHANA, K. S.; FEI, W.; KINGE, S.; BONNEMANN, H. PtRu colloidal catalysts: Characterisation and determination of kinetics for methanol oxidation. **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 6, p. 2277-2284, 2007.
- [50] NETO, A. O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 55-62, 2003.
- [51] KOPER. M. T. M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. **Appl. Surf**, v. 548, v.1-3, 2004.

- [52] ROTH, C.; BENKER, N.; THEISSMANN, R.; NICHOLS, R. J.; SCHIFFRIN, D. J. Bifunctional Electrocatalysis in Pt-Ru Nanoparticle Systems, **Langmuir**, v. 24, n.5, p.2191-2199, 2008.
- [53] LIMA, F.H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochim. Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.
- [54] NAGAMATSU, I-S.; TAKAO, S.; SAMJESKÉ, G,; NAGASAWA, K.; SEKIZ, O.; KANEKO, T.; HIGASHI, K.; URUGA, T.; GAYEN, S.; VELAGA, S.; SANIYAL, K. M.; IWASAWA, Y. Structural and electronic transformations of Pt/C, Pd@Pt (1mL)/C and Pd@Pt (2mL)/C cathode catalysts in polymer electrolyte fuel cells during potencial-step operating processes characterized by in-situ time-resolved XAFS. **Appl. Surf**, v. 648, p.100-113, 2016.
- [55] CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catal. Today**., v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.
- [56] PARK, K.; SUNG, Y. E.; HAN, S,. YUN, Y.; HYEON, T. Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts. **J. Physical Chemistry B**, v. 108, p. 939-944, 2004.
- [57] WANG, Y.; JIN, J.; YANG, S.; LI, G.; QIAO, J. Highly active and stable platinum catalyst supported on porous carbon nanofibers for improved performace of PEMFC. **Electrochim. Acta**, v. 177, p. 181-189, 2015.
- [58] WU, G.; SWAIDAN, R.; LI, D.; LI, N. Enhanced methanol electro-oxidation activity of PtRu catalysts supported on heteroatom doped carbon. **Electrochim. Acta**, v.53, p. 7622 7629, 2008.
- [59] DAEMS, N.; SHENG, X.; VANKELECOM, I. F. J.; PESCARMONA, P. P. Metal-Free Doped Carbon Materials as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. **J. Materials Chemistry. A**, v.2, p.4085-4110, 2014.
- [60] CHENG, Y.; XU.C.; SHEN. K. P.; JIANG, P. S. Effect of nitrogen-containing functionalization on the electrocatalytic activity of PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes for direct methanol fuel cells. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 158 159, p. 140 149, 2014.
- [61] ZHU, J.; XIAO, M.; ZHAO, X.; LI, K.; LIU, C.; XING, W. Nitrogen-doped carbon-graphene composites enhance the electrocatalytic performance of the

- supported Pt catalysts for methanol oxidation. **ChemComm Communication**, v. 50, p. 12201-12203, 2014.
- [62] WANG, H -C.; SHIN, C-H.; TSAI, T-Y.; DU, Y-H.; CHEN, C-L.; CHEN, H-K. High methanol oxidation activity of electrocatalysts supported by directly grown nitrogen-containing carbon nanotubes on carbon cloth. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 1612-1617, 2006.
- [63] SHEN, W.; FAN, W. Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application. **J. Mater. Chem. A.**, v. 1, p. 999-1013, 2013.
- [64] ZHANG, L.; GAO, A.; LIU, Y.; WANG, Y.; Ma, J. PtRu nanoparticles dispersed on nitrogen-doped carbon nanohorns as an efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction. **Electrochim. Acta**, v.132, p. 416-422, 2014.
- [65] MAIYALAGAN, T. Synthesis and electro-catalytic activity of methanol oxidation on nitrogen containing carbon nanotubes supported Pt electrodes. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 80, p. 286-295, 2008.
- [66] CHENG, Y.; XU, C.; SHEN, K. P.; JIANG, P. S. Effect of nitrogen functionalization on the electrocatalytic activity of PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes for direct methanol fuel cells. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 158-159, p. 140-149, 2014.
- [67] LU, J.; ZHOU,Y.; TIAN, X.; XU, X.; ZHU, H.; ZHANG, S.; YUAN, T. Synthesis of boron and nitrogen doped grapheme supporting PtRu nanoparticicles as catalysts for methanol electrooxidation. **Appl. Surf**, v. 317, p. 284-294, 2014.
- [68] LI, X.; PING, L.; TANG, L. JI, R.; YANG, P. Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of grapheme quantum dots. **Nanoscale**, v. 6, p. 5323 5328, 2014.
- [69] WANG, H.; BO, X.; ZHANG, Y.; GUO, L. Suphur-doped ordered mesoporous carbon with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. **Electrochim. Acta**, v. 108, p. 404-411, 2013.
- [70] PIETRZA, K, R.; WACHOWSKA, W.; NOWICHI, P. Preparation of nitrogenenriched activated carbons from brown coal. **Energy Fuels**, v. 20, p.1275-1280, 2006.
- [71] LIU, Z.; SHI, Q.; PENG, F.; WANG, H.; ZHANG, R.; YU, H. Pt supported on phosphorus doped carbon nanotube as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Electrochem. Communications**, v. 16, p. 73 76, 2012.

- [72] MA, Y.; LI, H.; WANG, H.; MAO, X.; LINKOV, V, JI, S. Evolution of the electrocatalytic activity of carbon-supported amorphous platinum-ruthenium-nikel-phosphorus nanoparticles for methanol oxidation. **J. Power Sources**, v. 268, p. 498-507, 2014.
- [73] LI, X.; WANG, H.; YU, H.; LIU, Z.; WANG, H.; PENG, F. Enhanced activity and durability of platinum anode catalyst by the modification of cobalt phosphide for direct methanol fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 185, p. 178-183, 2015.
- [74] WEN, Y.; WANG, B.; HUANG. C.; WANG, L.; JURCAKOCA- H. D. Synthesis of Phosphorus-doped grapheme and its wide potential window in aqueous supercapacitors. **Chem. A Eur. J. Communication**, v.21, p. 80-85, 2015.
- [75] HOQUE, A. M.; HASSAN, M. F.; HIGGINS, D, CHOI, Y-J.; PRITZKER, M.; KNIGHTS, S.; YE, S.; CHEN, Z. Multigrain platinum nanowires consisting of oriented nanoparticles anchored on sulfur-doped grapheme as a highly active and durable oxygen reduction electrocatalyst. **Adv. Mater.**, v. 27, p. 1229-1234, 2015.
- [76] KICINSKI, E.; DZIURA, A. Heteroatom-doped carbon gels from phenols and heterocyclic aldehydes: sulpfur-doped carbon xerogels. **Carbon**, v. 75, p. 56-57, 2014.
- [77] ALEGRE, C.; SEBASTIÁN, D.; GÁLVEZ, E. M.; MOLINER, R. Sulfurized carbon xerogels as Pt support with enhanced activity for fuel cell applications. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 192, p. 260-267, 2016.
- [78] DAIMON, H.; KUROBE, Y. Size reduction of PtRu catalyst particle deposited on carbon support by addition of non-metallic elements. **Catal. Today**, v. 111, p. 182-187, 2006.
- [79] QIN,Y.; CHAO, L.; YUAN, J.; LIU, Y.; CHU, F.; KONG, Y.; TAO, Y.; LIU, M. Ultrafine Pt nanoparticle-decorated robust 3D N-doped porous grapheme as an enhanced electrocatalyst for methanol oxidation. **Chem. Commun**, v.52, p. 382-385, 2016.
- [80] MAYORAL-P. E.; CASILDA-C, V.; SORIANO, E. Metal-supported carbon-based materials: opportunities and challenges in the synthesis of valuable products. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, p. 12-65, 2016.
- [81] XU. X.; ZHOU, Y.; YUAN, T.; LI, Y. Methanol electrocataly oxidation on Pt nanoparticles on nitrogen doped grapheme prepared by the hydrothermal

- reaction of grapheme oxide with urea. **Electrochim. Acta**, v. 112, p. 587-595, 2013.
- [82] BUAN, M. E. M.; MUTHUSWAMY, N.;WALMSLEY, C. J.; CHEN, D.; RONNING, M. Nitrogen-doped carbon nanofibers on expanded graphite as oxygen reduction electrocatalysts. **Carbon**, v. 101, p. 191-202, 2016.
- [83] WANG, Y.; JIN, J.; YANG, S.; LI, G.; JIANG, J. Nitrogen-doped porous carbon nanofiber based oxygen reduction reaction alectrocatalysts with high activity and durability. **Internacional J. Hydrogen Energy**, v.30, p. 2-11, 2016.
- [84] SONG, P.; ZHU, L.; BO, X.; WANG, A.; WANG, G.; GUO, L. Pt Nanopartciples Incorporated Into Phosphorus-Doped Ordered Mesosporous Carbons: Enhanced Catalytic for Methanol Electrooxidation. **Electrochim. Acta**, v. 127, p. 307 314, 2014.
- [85] SUN, Q.; KIM, S. Synthesis of nitrogen doped grapheme supported Pt nanoparticles catalysts and their catalytic activity for fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 153, p. 566 573, 2015.
- [86] RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS. P. N. Struture and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Eletrocatalyst for Methanol Oxidation. **J. Catalysis**, v. 154, n.1, p. 98 106, 1995.
- [87] ZHOU, W. J.; ZHOU. B.; LI, W. Z.; ZHOU, S. Q.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIAKARAS, P. Performance Comparison of Low-Temperature Direct Alcohol Fuel Cells with Different Anode Catalysts. *J.* **Power Sources**, v.126, n.1 2, p. 16 22, 2004.
- [88] RICH, S. S.; BURK, J. J.; KONG, C. S.; COOPER, C. D.; MORSE, D. E.; BURATTO, S. K. Nitrogen functionalized carbon black: A support for Pt nanoparticle catalysts with narrow size dispersion and high surface area. **Carbon,** v. 81, p. 115 123, 2015.
- [89] GUILMINOT, E.; FISCHER, F.; CHATENET, M. RIGACCI, A, FABRY-, S. B.; ACHARD, P.; CHAINET, E. Use of Cellulose Based Carbon Aerogels as Catalyst Support os PEM Fuel Cell Electrodes: Electrochemical Characterization. **J. Power Sources**, v. 166, n.1, p. 104 111, 2007.
- [90] QI, J.; JIANG, L.; WANG, S.; SUN, G. Synthesis of graphitic mesoporous carbons with high surface areas and their applications in direct methanol fuel cells. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 107, p. 95 103, 2011.

- [91] SHARI, T.; HU, G.; JIA, X.; WAGBERG, T. Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v.6, p. 8904-8912, 2012.
- [92] ANTOLINI, E.; CARDELLINI. F. Formation os carbon supported PtRu Alloys: an XRD Analysis. **Catalysis A Chemical**, v.315, n.1 2, p.118 122, 2001.
- [93] DEVIVARAPRASAD, R.; RAMESH, R.; NARESH, N.; KAR, T.; SINGH, R. K.; NEERGAT, M. Oxygen Reduction Reaction and Peroxide Generation on Shape-Controlled and Polycrysralline Platinum Nanoparticles in Acidic and Alkaline Electrolytes. **Lagmuir**, v. 30, p. 8995 9006, 2014.
- [94] WANG, C. -H; SHIH, H. -C; TSAI, Y. -T; DU, H. -Y; CHEN, L. -C; CHEN, K. -H. High methanol oxidation activity of eletrocatalysts supported by directly grown nitrogen-containing carbon nanotubes on carbon cloth. **Electrochim. Acta**, v.52, p. 1612 1617, 2006.
- [95] ZHOU, Y.; NEYERLIN, K.; OLSON, T. S.; PYLYPENKO, S.; BULT, J.; DINH, H. N.; GENNET. T.; SHAO. Z.; HAYRE, R. 'O. Enhancement of Pt and Pt alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports. **Energy Environ. Sci**, v.3, p. 1437 1446, 2010.
- [96] OLSON, S. T.; DAMERON, A. A.; WOOD, K.; PYLPENKO, S.; HURTS, E. K.; CHRISTENSEN, S.; BULT, B. J.; GINLEY, S. D.; HAYRE, O'. R.; DINH, H.; GENNETT, T. Enhanced fuel cell catalyst durability with nitrogen modified carbon supports. **J. Electrochem. Society**, v. 160, p. F389-F394, 2013.
- [97] TELLER, H.; KRICHEVSKI, O.; GUR, M.; GEDANKEN, A.; SCHECHTER, A. Ruthenium phosphide synthesis and electroactivity toward oxygen reduction in acid solutions. **ACS Catal**, v. 5, p. 4260-4267, 2015.
- [98] SIERRA, M. C. S.; RUIZ, J. G.; PROIETTI, M. G.; BLASCO, J. Catalytic an structural properties of ruthenium monometallic and bimetallic catalysts: characterization by EXAFS and XRD. **J. Molecular Catalys A Chemical**, v. 96, p. 65 75, 1995.
- [99] ANTOLINI, E.; CARDELLINI, F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. **J. Alloys Compd**, v.315, 118 122, 2001.
- [100] CHETTY, R.; XIA, W.; KUNDU, S.; BRON, M.; WOLFGANG, R. T.; SCHUHMANN, W.; MUHLER, M. Effect of Reduction Temperature on the

preparation and characterization of Pt-Ru nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes. **Langmuir**, v. 25, p. 3853-3860, 2009.

[101] GUAN, Q.; SUN, C.; LI, R.; LI, W. The synthesis nd investigation of ruthenium phospide catalysts. **Catal. Communications**, v. 14, p. 114-117, 2011.

[102] WANG, Q.; WANG, Z.; YIN, X.; ZHOU, L.; ZHANG, M. A new approach to synthesize supported ruthenium phosphides for hydrodesulfurization. **Mater. Research Bulletin**, v. 74, p. 98-102, 2016.

[103] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG. H.; WILKINSON, D.P. A Review of anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell. **J. Power Sources**, v.155, n.2, p. 95 - 110, 2006.

[104] MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts an in situ XAS investigation. **J. Electroanal. Chem**, v. 448, n. 2, p. 163 - 171, 1998.